



# Propriétés d'usage et mécanismes d'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier de Haut Fourneau] à haute teneur en sulfate de calcium : De l'approche expérimentale à la modélisation

Charlotte Kedziora

## ► To cite this version:

Charlotte Kedziora. Propriétés d'usage et mécanismes d'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier de Haut Fourneau] à haute teneur en sulfate de calcium : De l'approche expérimentale à la modélisation. Matériaux. INSA de Lyon, 2015. Français. NNT : 2015ISAL0047 . tel-01326045

**HAL Id: tel-01326045**

**<https://theses.hal.science/tel-01326045>**

Submitted on 3 Jun 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

# Propriétés d'usage et mécanismes d'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier de Haut Fourneau] à haute teneur en sulfate de calcium : de l'approche expérimentale à la modélisation

Présentée devant  
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir  
Le grade de docteur

École doctorale : Mécanique, Energétique, Génie Civil et Acoustique  
Spécialité : Génie Civil

Par  
Charlotte KEDZIORA  
Soutenue le 2 juin 2015 devant la Commission d'examen

Jury

---

*Rapporteurs*

FRIZON Fabien

GARCIA DIAZ Eric

Chargé de recherche, HDR, CEA de Marcoule

Professeur Ecole des Mines d'Alès

*Président du jury*

ESCADEILLAS Gilles

Professeur INSA de Toulouse

*Directeur de thèse*

GEORGIN Jean-François

Professeur INSA de Lyon

*Examinatrices*

MICHEL Marie

PRUD'HOMME Elodie

Maitre de Conférence Université de Lyon 1

Maitre de Conférence INSA de Lyon

*Invités*

EYCHENNE-BARON Christophe

MUSIKAS Nicolas

Directeur Recherche & Développement, Kerneos

Directeur Technique, Ecocem



## INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

| SIGLE            | ECOLE DOCTORALE   | NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE  |
|------------------|---|--|
| <b>CHIMIE</b>    | <b>CHIMIE DE LYON</b><br><a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a><br>Sec : Renée EL MELHEM<br>Bat Blaise Pascal 3 <sup>e</sup> etage<br>04 72 43 80 46<br>Insa : R. GOURDON<br><a href="mailto:secretariat@edchimie-lyon.fr">secretariat@edchimie-lyon.fr</a>                                      | <b>M. Jean Marc LANCELIN</b><br>Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE<br>43 bd du 11 novembre 1918<br>69622 VILLEURBANNE Cedex<br>Tél : 04.72.43 13 95<br><a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>   |
| <b>E.E.A.</b>    | <b>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b><br><a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a><br><br>Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN<br><a href="mailto:Ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr">Ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr</a>   | <b>M. Gérard SCORLETTI</b><br>Ecole Centrale de Lyon<br>36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY<br>Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17<br><a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a>   |
| <b>E2M2</b>      | <b>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b><br><a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a><br><br>Sec : Safia AIT CHALAL<br>Bat Atrium- UCB Lyon 1<br>04.72.44.83.62<br>Insa : S. REVERCHON<br><a href="mailto:Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr">Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr</a> | <b>M. Fabrice CORDEY</b><br>Laboratoire de Géologie de Lyon Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Géode – Bureau 225<br>43 bd du 11 novembre 1918<br>69622 VILLEURBANNE Cédex<br>Tél : 04.72.44.83.74<br><a href="mailto:Sylvie.reverchon-pescheux@insa-lyon.fr">Sylvie.reverchon-pescheux@insa-lyon.fr</a><br><a href="mailto:fabrice.cordey@univ-lyon1.fr">fabrice.cordey@univ-lyon1.fr</a> |
| <b>EDISS</b>     | <b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTE</b><br><a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a><br>Sec : Safia AIT CHALAL Bat Atrium – UCB Lyon 1 04 72 44 83 62<br>Insa :<br><a href="mailto:Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr">Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr</a>   | <b>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS</b><br>INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL<br>11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne<br>Tél : 04.72.11.90.13<br><a href="mailto:Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr">Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</a>  |
| <b>INFOMATHS</b> | <b>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</b><br><a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a><br><br>Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 <sup>e</sup> etage<br><a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>   | <b>Mme Sylvie CALABRETTO</b><br>LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal<br>7 avenue Jean Capelle<br>69622 VILLEURBANNE Cedex<br>Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87<br><a href="mailto:Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr">Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr</a>  |
| <b>Matériaux</b> | <b>MATERIAUX DE LYON</b><br><a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a><br><br>Sec : M. LABOUNE<br>PM : 71.70 –Fax : 87.12<br>Bat. Saint Exupéry<br><a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>  | <b>M. Jean-Yves BUFFIERE</b><br>INSA de Lyon MATEIS<br>Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle<br>69621 VILLEURBANNE Cedex<br>Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28<br><a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>   |
| <b>MEGA</b>      | <b>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b><br><a href="http://mega.universite-lyon.fr">http://mega.universite-lyon.fr</a><br><br>Sec : M. LABOUNE<br>PM : 71.70 –Fax : 87.12<br>Bat. Saint Exupéry<br><a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>  | <b>M. Philippe BOISSE</b><br>INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard<br>25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex<br>Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37<br><a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a>  |
| <b>ScSo</b>      | <b>ScSo*</b><br><a href="http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/">http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/</a><br><br>Sec : Viviane POLSINELLI<br>Brigitte DUBOIS<br>Insa : J.Y. TOUSSAINT<br><a href="mailto:viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr">viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr</a>   | <b>Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN</b><br>Université Lyon 2<br>86 rue Pasteur<br>69365 LYON Cedex 07<br>Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48<br><a href="mailto:isavonb@dbmail.com">isavonb@dbmail.com</a>   |

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



---

# Remerciements

Cette thèse CIFRE est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et les sociétés Kerneos et Ecocem. A ce titre, je remercie tout d'abord ces deux entreprises pour le support financier et plus particulièrement Christophe Eychenne-Baron de Kerneos pour m'avoir ouvert les portes de son centre de recherche et m'avoir permis de faire mes premiers pas dans le milieu industriel.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon directeur de thèse Jean-François Georgin, professeur à l'INSA de Lyon. Merci pour la confiance que vous m'avez accordé et pour avoir pris le temps de m'initier à la modélisation et à son intérêt en complément des approches expérimentales. Tout cela a été précieux pour structurer le manuscrit et améliorer la qualité des différents chapitres.

Je souhaite particulièrement remercier Messieurs Fabien Frizon, Chargé de recherche, HDR, au CEA de Marcoule et Eric Garcia-Diaz, Professeur à l'Ecole des Mines d'Alès d'avoir accepté être rapporteurs de ce mémoire et de participer au jury.

Merci aux autres membres du jury de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail : Mesdames Marie Michel, Maître de Conférence à l'université de Lyon 1, Elodie Prud'homme, Maître de Conférence à l'INSA de Lyon et Messieurs Gilles Escadeillas, Professeur à l'INSA de Toulouse, Christophe Eychenne-Baron, Directeur de la Recherche et du Développement de Kerneos et Nicolas Musikas, Directeur Technique d'Ecocem.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé aux comités de pilotage des travaux de thèse :

- Messieurs Pierre Antoine Andréani et Christophe Eychenne-Baron de la société Kerneos.
- Monsieur Nicolas Musikas de la société Ecocem.
- Madame Elodie Prud'homme et Messieurs Jean Ambroise et Jean-François Georgin de l'INSA.

Monsieur Jean Ambroise, je tiens à vous remercier pour ce parcours passé à vos côtés. Je vous suis reconnaissante de m'avoir accueillie en 2010 au sein de votre laboratoire pour effectuer mon stage de 5<sup>ème</sup> année, de m'avoir ouvert la voie de la formulation des liants cimentaires et de m'avoir permis de concrétiser mon envie de faire de la recherche dans le ciment avec une thèse. Votre présence, votre savoir et votre caractère ont été de réels moteurs dans mon travail de chercheur.

Elodie Prud'homme, je te remercie pour nos discussions et ta disponibilité notamment sur les dernières semaines lors de la relecture du mémoire. Merci pour tes remarques pertinentes.

A Kerneos, j'ai également eu la chance d'être encadrée par Pierre-Antoine Andréani. Pierre-Antoine, tu as toujours eu les mots justes lors de mon parcours jalonné de haut et de bas. Merci de m'avoir soutenue et de t'être rendu disponible dès que j'en avais besoin. Merci d'avoir participé à mon épanouissement professionnel.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes collègues du LGCIE (Tina, Victor, Michel, Christine et Lam) et de Kerneos. Ces quelques années à vos côtés ont contribué au bon déroulement de mon travail. Je tiens à remercier plus particulièrement Jamel (tu vas t'ennuyer sans pilote !), Jean-Michel, Pierre pour son écoute, Rose-Marie pour ses précieux conseils sur les matériaux, la microscopie, etc., l'équipe « DX » : Bruno, Rathana et Frédéric et les « chimistes » Muriel et Frédéric.

Je remercie également Vincent Thiery de l'Ecole des Mines de Douai qui s'est penché sur le polissage de mes échantillons capricieux.

Je remercie ma mômman de m'avoir toujours soutenue et poussée à faire des études. C'est grâce à toi si j'en suis là aujourd'hui (mémé est fière de moi, je le sais). Je remercie aussi ma vraie-fausse marraine et mon tonton-nounou qui m'ont toujours encouragée et surtout mon frère, mon filleul et mon neveu. Etre loin de vous n'a fait qu'amplifier l'amour que je vous porte.

Enfin, je remercie Majid qui partage ma vie et qui a participé au bon déroulement de ce travail en m'écoutant et m'épaulant inlassablement.

---

# Résumé

L'étude menée s'attache à évaluer le potentiel d'activation du laitier de haut fourneau dans un liant ternaire constitué de ciment alumineux, de sulfate de calcium et de laitier. Dans ce système ternaire, le constituant majoritaire est le sulfate de calcium.

Le potentiel d'un tel système n'est pas encore connu mais cette étude vise à renseigner sur les principaux avantages et limites d'utilisation.

D'un point de vue des propriétés d'usage de ce liant, la prise, le durcissement rapide et la montée des résistances sont assurés par le liant ettringitique. Ensuite, et uniquement si la dessiccation est évitée, le laitier de haut fourneau réagit et dans ce cas, l'apport du laitier dans de tels systèmes est double. Il contribue à l'augmentation des performances mécaniques à moyen et long terme et à limiter l'expansion sous eau.

D'un point de vue de la compréhension des mécanismes d'hydratation, une démarche expérimentale originale est mise en place et dévoile le potentiel du laitier. Elle est basée sur la comparaison des performances obtenues avec différentes cures. Le potentiel d'hydratation du laitier est amplifié lorsque le système subit un séchage puis une réhydratation. Cependant, les techniques utilisées (diffraction des rayons X et calorimétrie différentielle à balayage) ne sont pas adaptées au suivi et à la quantification de laitier consommé. Ainsi, la compréhension de l'hydratation s'appuie sur des techniques dites indirectes. Une semi-quantification par diffraction des rayons X est réalisée pour le suivi et l'évaluation de la mayénite, le sulfate de calcium (anhydre ou dihydraté), la syngénite et l'ettringite, l'analyse thermogravimétrique permet de mesurer le degré d'hydratation du système, et la porosimétrie mercure informe sur les changements microstructuraux. La plus grosse difficulté dans ces travaux a porté sur le suivi et la quantification des phases amorphes (anhydres ou hydratées), telles que le laitier, les gels de C-S-H et d'AH<sub>3</sub>, et c'est pour cette raison qu'une approche par modélisation a été mise en place afin d'identifier le rôle de chaque constituant du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] et particulièrement du laitier lors de l'essai de réhydratation. L'approche par modélisation permet de mieux identifier les phénomènes chimiques et physiques ayant lieu lors de l'hydratation du liant. Elle est utilisée pour expliquer les observations macroscopiques (comme les performances mécaniques) et aide à déterminer les cinétique d'hydratation dans le milieu poreux. Le modèle utilisé n'est pas encore parfaitement au point mais il a permis d'identifier les différentes séquences d'hydratation (à savoir que le liant ettringitique réagit dans les premiers instants et qu'ensuite, l'hydratation de l'anhydrite entraîne la formation de gypse et l'hydratation du laitier est effective à long terme) et de confirmer que la réaction du laitier est lente.

## Mots-clés :

ciment alumineux, sulfate de calcium, laitier, cure, hydratation, cinétique, modélisation

---

# Abstract

The potential of activation of a Ground Granulated Blast Furnace Slag has been evaluated into a ternary system comprising of a Calcium Sulfate as major component and a Calcium Aluminate Cement.

This system is not well known and the main goal of this study is to determine its main advantages and limitations.

From the usage properties point of view, fast setting and initial strengths are governed by the ettringitic binder. Then, and only if the dehydration is avoided, slag reacts. In this case, slag contributes to the increase of mechanical performances at medium and long terms and to limit the expansion under water.

From an understanding point of view, the original experimental approach reveals the potential of the slag. It is based on a comparison of performances with different types of curing methods. The potential of hydration of the slag is amplified when the system is dehydrated during a few days and then rehydrated. However, slag contribution is complex to establish because analytical methods to follow-up slag consumption (such as X-ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry analysis) are not well adapted.

So, to understand the hydration mechanisms, indirect approaches are used. Semi-quantitative methods by X-ray Diffraction to follow-up the mayenite, calcium sulfate, syngenite and ettringite, ThermoGravimetric Analysis to measure degree of hydration and Mercury Intrusion Porosimetry to identify microstructural changes have been carried. The most important difficulty concerns the identification and quantification of amorphous phases such as slag, C-S-H and  $AH_3$ . That is why a modelling approach is necessary to understand the role of each compound in the ternary mixture and in particular the obvious contribution of slag during rehydration test.

This modelling approach increases knowledge of the physical and chemical phenomena in this ternary binder. It is useful to explain the observed macroscopic properties such as strength and helps to determine the kinetics of hydration in porous environment. Even if this model is still under development, it has allowed identifying the sequences of hydration (ettringitic binder reacts at very initial time, then anhydrite transforms into gypsum and slag reacts at long term) and confirms therefore that the reaction of slag is slow.

## Title :

Usage properties and hydration mechanisms of ternary binder [Calcium Aluminate Cement – Calcium Sulfate – Ground Granulated Blast Furnace Slag] with high content of calcium sulfate : from experimental approach to modelling.

## Keywords :

calcium aluminate cement, calcium sulfate, ground granulated blast furnace slag, cure, hydration, kinetics, modelling

---

# Glossaire

## Notation cimentaire

|                 |                                |
|-----------------|--------------------------------|
| C               | CaO                            |
| A               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| S               | SiO <sub>2</sub>               |
| F               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| T               | TiO <sub>2</sub>               |
| H               | H <sub>2</sub> O               |
| \$ ou $\bar{S}$ | SO <sub>3</sub>                |
| $\bar{C}$       | CaO                            |
| K               | K <sub>2</sub> O               |
| M               | MgO                            |

|   |   |
|---|---|
| OPC   | ciment Portland ordinaire (ordinary Portland cement)            |
| CAC   | ciment aluminé de calcium (calcium aluminate cement)            |
| C\$H <sub>x</sub> ou C $\bar{S}$ H <sub>x</sub> | sulfate de calcium  |
| C\$ ou C $\bar{S}$                              | anhydrite   |
| SCM   | supplementary cementing materials                               |
| GGBFS   | laitier de haut fourneau (ground granulated blast furnace slag) |
| C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>                  | mayénite  |
| CA  | aluminé de calcium  |
| C <sub>7</sub> S <sub>5.5</sub> A               | représentation chimique du laitier Ecocem                       |
| CH  | hydroxyde de calcium (Ca(OH) <sub>2</sub> )                     |
| K\$ ou K $\bar{S}$                              | sulfate de potassium (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )          |

|     |                       |
|-----|-----------------------|
| e/c | ratio eau sur ciment  |
| e/l | ratio eau sur liant   |
| s/l | ratio sable sur liant |

|            |   |
|------------|---|
| ATG ou TGA | analyse thermogravimétrique   |
| ATD        | analyse thermique différentielle  |
| DSC        | calorimétrie différentielle à balayage  |
| DX ou XRD  | diffraction des rayons X  |
| DX-HT      | diffraction des rayons à haute température  |
| IRTF       | spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier   |
| MEB        | microscopie électronique à balaye   |
| ICP-AES    | spectrométrie d'émissions atomique par torche à plasma<br>(inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) |
| MIP        | porosimétrie à intrusion de mercure   |

---

# Sommaire

|  |           |
|--|-----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b>   | <b>1</b>  |
| <b>CHAPITRE I</b>  | <b>5</b>  |
| <b>1 Introduction</b>  | <b>6</b>  |
| <b>2 Problématique d’expansions des liants majoritaires en sulfate de calcium en cure sous eau</b>   | <b>6</b>  |
| 2.1. Parallèle avec le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Ciment Portland]    | 7         |
| 2.2. Substitution du ciment Portland par du laitier de haut fourneau                                 | 7         |
| 2.2.1. Composition chimique et minéralogique du laitier  | 8         |
| 2.2.2. Rôle du sulfate de calcium  | 8         |
| <b>3 Paramètres de l’étude</b>   | <b>9</b>  |
| 3.1. Choix des différentes modes de conservation   | 9         |
| 3.2. Choix du ciment alumineux et du sulfate de calcium  | 10        |
| 3.2.1. Ciment alumineux  | 10        |
| 3.2.1.1. Comparaison de trois ciments alumineux  | 10        |
| 3.2.1.2. Evaluation de la robustesse du ciment alumineux en fonction de différents dosages           | 12        |
| 3.2.2. Sulfate de calcium anhydre  | 13        |
| 3.2.2.1. Influence du gypse et de l’anhydrite  | 14        |
| 3.2.2.2. Influence de l’origine des anhydrites   | 15        |
| 3.2.2.2.1. Influence de la finesse des anhydrites  | 15        |
| 3.2.2.2.2. Influence de la teneur en gypse   | 16        |
| 3.2.2.2.3. Conclusion  | 17        |
| 3.3. Conclusion  | 17        |
| <b>4 Etude performantielle du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]</b> | <b>17</b> |
| 4.1. Influence du mode de conservation des mortiers sur le développement des performances mécaniques | 18        |
| 4.1.1. Représentation des performances mécaniques à l’aide d’un outil de simulation                  | 18        |
| 4.1.2. Résistances à court terme en endogène   | 19        |
| 4.1.3. Résistances à 7 jours et 28 jours   | 21        |
| 4.1.3.1. Conservation à l’air  | 21        |
| 4.1.3.2. Conservation endogène   | 22        |
| 4.1.3.3. Conservation sous eau   | 23        |
| 4.1.4. Influence du laitier dans le système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]        | 24        |
| 4.1.4.1. Substitution du laitier   | 24        |
| 4.1.4.2. Suivi des variations dimensionnelles  | 25        |
| 4.1.5. Conclusion  | 27        |
| 4.2. Description de l’hydratation du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]       | 28        |
| 4.2.1. Description du protocole de suivi d’hydratation et choix des compositions                     | 28        |
| 4.2.1.1. Suivi de l’hydratation par évaluation de l’eau liée   | 28        |
| 4.2.1.2. Choix des compositions  | 29        |
| 4.2.1.3. Equations d’hydratation intervenant dans le système ternaire                                | 30        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 4.2.1.   | Suivi d'hydratation de la composition de liant [5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 45 % Laitier]      | 30        |
| 4.2.2.   | Suivi d'hydratation de la composition de liant [27,5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 22,5 % Laitier] | 31        |
| 4.2.3.   | Conclusion   | 32        |
| <b>5</b> | <b>Conclusion</b>  | <b>34</b> |

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ----- 36**

## **CHAPITRE II ----- 37**

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduction</b>   | <b>38</b> |
| <b>2</b> | <b>Etat de l'art – Hydratation du laitier de haut fourneau</b>                                  | <b>38</b> |
| 2.1.     | Mécanismes d'attaque des verres et des laitiers   | 39        |
| 2.1.1.   | Attaque des verres en milieu acide ou faiblement basique  | 39        |
| 2.1.2.   | Attaque des verres en milieu basique  | 40        |
| 2.1.3.   | Conclusion sur les mécanismes de dissolution  | 41        |
| 2.2.     | Mécanismes de précipitation   | 42        |
| <b>3</b> | <b>Stratégie d'activation du laitier</b>  | <b>43</b> |
| 3.1.     | Liste des produits attaquant la phase vitreuse  | 43        |
| 3.2.     | Recherche d'activateurs du laitier de haut fourneau moulu                                       | 43        |
| 3.2.1.   | Démarche expérimentale  | 44        |
| 3.2.2.   | Action des additifs sur la structuration de la pâte de laitier                                  | 44        |
| 3.2.2.1. | Analyse qualitative et suivi de l'étalement et de la prise                                      | 44        |
| 3.2.2.2. | Suivi des phénomènes de dissolution - précipitation   | 46        |
| 3.2.2.3. | Visualisation des phénomènes mis en jeu par l'utilisation de la spectroscopie infrarouge        | 47        |
| 3.2.2.4. | Conclusion  | 49        |
| 3.2.3.   | Influence du couplage d'activateurs sur l'attaque et l'hydratation du laitier                   | 49        |
| 3.2.3.1. | Analyse qualitative et suivi de l'étalement et de la prise en présence de plusieurs additifs    | 49        |
| 3.2.3.2. | Suivi des phénomènes de dissolution –précipitation  | 50        |
| 3.2.3.3. | Visualisation des phénomènes mis en jeu par l'utilisation de la spectroscopie infrarouge        | 51        |
| 3.3.     | Choix de la stratégie d'activation du laitier   | 51        |
| <b>4</b> | <b>Hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]</b>        | <b>53</b> |
| 4.1.     | Hydratation du système [Laitier – Sulfate de Calcium] et influence des additifs sur l'anhydrite | 53        |
| 4.1.1.   | Hydratation du système [Laitier – Sulfate de Calcium]   | 53        |
| 4.1.1.1. | Activation sulfatique   | 54        |
| 4.1.1.2. | Activation sulfato-calcique   | 54        |
| 4.1.2.   | Hydratation du sulfate de calcium   | 56        |
| 4.1.2.1. | Hydratation des anhydrites de synthèse  | 56        |
| 4.1.2.2. | Activation de l'anhydrite naturelle ou résiduaire   | 59        |
| 4.1.2.3. | Conclusion  | 62        |
| 4.2.     | Hydratation du ciment alumineux seul ou en présence de laitier                                  | 63        |
| 4.2.1.   | Hydratation du ciment alumineux   | 63        |
| 4.2.2.   | Hydratation du ciment alumineux en présence de laitier  | 64        |
| 4.3.     | Hydratation du liant ettringitique  | 65        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 4.3.1.   | Formation d'ettringite et de ses dérivés -----  | 65        |
| 4.3.2.   | Expansion des liants ettringitiques -----   | 66        |
| 4.4.     | Hydrates susceptibles d'être formés lors de l'hydratation du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]----- | 68        |
| <b>5</b> | <b>Conclusion -----</b>   | <b>69</b> |

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ----- 71**

## **CHAPITRE III ----- 77**

### **Introduction ----- 78**

### **2 Réponse du système d'activateurs sur le comportement macroscopique et microscopique ---- 79**

|      |                                  |    |
|------|----------------------------------|----|
| 2.1. | Comportement macroscopique ----- | 79 |
| 2.2. | Comportement microscopique-----  | 80 |
| 2.3. | Conclusion -----                 | 82 |

### **3 Méthodes directes de suivi et quantification du laitier ----- 82**

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 3.1.   | Quantification par estimation de la chaleur dégagée lors de la cristallisation du laitier-----                  | 85 |
| 3.1.1. | Etat de l'art -----   | 85 |
| 3.1.2. | Utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage pour la quantification du laitier Ecocem anhydre ----- | 86 |
| 3.1.3. | Utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage pour la quantification du laitier hydraté- -----       | 88 |
| 3.1.4. | Conclusion -----  | 89 |
| 3.2.   | Utilisation de la diffraction des rayons X pour la quantification du laitier Ecocem -----                       | 90 |
| 3.2.1. | Quantification par la méthode Rietveld -----  | 91 |
| 3.2.2. | Mise en place du protocole de caractérisation par diffraction des rayons X en température-----                  | 93 |
| 3.2.3. | Quantification par diffraction des rayons X en température -----  | 96 |
| 3.2.4. | Conclusion -----  | 98 |
| 3.3.   | Conclusion sur les méthodes directes de quantification -----  | 99 |

### **4 Méthodes indirectes de suivi du laitier ----- 99**

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 4.1.   | Equations d'hydratation du système [Laitier – Sulfate de Calcium – Chaux – Sulfate de Potassium]----- | 100 |
| 4.2.   | Suivi des hydrates-----   | 100 |
| 4.2.1. | Justification des techniques de suivi des hydrates – Cas de l'ettringite-----                         | 100 |
| 4.2.2. | Semi-quantification des anhydres et des hydrates sulfatés-----  | 103 |
| 4.3.   | Porosité par intrusion de mercure -----   | 104 |
| 4.3.1. | Classification de la distribution des pores -----   | 104 |
| 4.3.2. | Impact du mode de conservation sur les distributions poreuses -----                                   | 105 |
| 4.4.   | Bilan hydrique -----  | 106 |

### **5 Conclusion ----- 110**

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES ----- 112**



## CHAPITRE IV-----114

### Introduction-----115

#### 2 Hydratation du système binaire [Sulfate de Calcium – Laitier] en présence d'additifs-----116

|          |   |     |
|----------|---|-----|
| 2.1.     | Visualisation du potentiel du laitier-----  | 117 |
| 2.1.1.   | Influence de la cure sous eau sur la texturation du matériau -----  | 117 |
| 2.1.2.   | Impact de la réhydratation -----  | 119 |
| 2.1.2.1. | Réponse sur les performances mécaniques -----   | 120 |
| 2.1.2.2. | Réponse sur le bilan hydrique -----   | 120 |
| 2.1.2.3. | Réponse sur le bilan des phases sulfatées -----   | 121 |
| 2.1.2.4. | Réponse sur les porosités par intrusion de mercure -----  | 121 |
| 2.1.3.   | Conclusion -----  | 122 |
| 2.2.     | Méthodologie -----  | 124 |
| 2.3.     | Interaction entre activation du laitier et catalyse de l'anhydrite-----   | 124 |
| 2.3.1.   | Réponse sur les performances mécaniques -----   | 125 |
| 2.3.2.   | Réponse sur les porosités par intrusion de mercure-----   | 125 |
| 2.3.3.   | Réponse sur le bilan des phases sulfatées -----   | 127 |
| 2.3.4.   | Corrélation avec l'eau liée-----  | 128 |
| 2.3.5.   | Conclusion -----  | 128 |
| 2.4.     | Conclusion et hypothèses de mécanismes d'hydratation du système binaire [Sulfate de Calcium – Laitier] en présence de chaux et de sulfate de potassium----- | 129 |

#### 3 Hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] en présence ou non d'additifs-----131

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 3.1.   | Interaction entre l'activation du laitier, la catalyse de l'anhydrite et le ciment alumineux -                                   | 131 |
| 3.1.1. | Réponse sur les performances mécaniques -----  | 131 |
| 3.1.2. | Réponse sur les bilans des phases anhydres et hydratées -----  | 132 |
| 3.1.3. | Conclusion -----   | 133 |
| 3.2.   | Impact des additifs sur l'hydratation du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]-----                          | 134 |
| 3.2.1. | Réponse sur les performances mécaniques – lien avec le système contenant des additifs--  | 134 |
| 3.2.2. | Réponse sur les porosités par intrusion de mercure-----  | 135 |
| 3.2.3. | Réponse sur les bilans des phases anhydres et hydratées -----  | 137 |
| 3.2.4. | Corrélation des performances mécaniques et de l'eau liée -----   | 138 |
| 3.2.5. | Conséquence sur le degré de saturation -----   | 139 |
| 3.2.6. | Conclusion -----   | 139 |
| 3.3.   | Conclusion et hypothèses de mécanismes d'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] ----- | 140 |

#### 4 Eléments de compréhension et hypothèses de mécanismes d'hydratation du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] -----141

## CHAPITRE V-----146

### 1 Introduction-----147

#### 2 Modèles utilisés-----148

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 2.1.   | <i>Gems</i> -----   | 148 |
| 2.2.   | Modèle <i>cinétique</i> -----                                 | 148 |
| 2.2.1. | Description théorique -----                                   | 148 |
| 2.2.2. | Considération de la cinétique de dissolution du laitier ----- | 152 |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>3</b>   | <b>Apport de la modélisation dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]</b> | <b>154</b> |
| 3.1.       | Bilan des hydrates à l'équilibre  | 155        |
| 3.2.       | Prise en compte de la cinétique d'hydratation   | 156        |
| 3.2.1.     | Suivi des phases anhydres et hydratées – Impact sur le bilan hydrique                                       | 156        |
| 3.2.1.1.   | Comparaison à l'équilibre entre le modèle Gerns et le modèle cinétique                                      | 156        |
| 3.2.1.2.   | Bilan des réactions à jeune âge   | 157        |
| 3.2.1.3.   | Bilan hydrique  | 159        |
| 3.2.1.4.   | Conclusion  | 160        |
| 3.2.2.     | Précipitation des hydrates dans le milieu poreux  | 160        |
| 3.2.2.1.   | Théorie de cristallisation dans les pores   | 160        |
| 3.2.2.1.1. | Détermination du rayon du ménisque  | 161        |
| 3.2.2.1.2. | Détermination du rayon de cristallisation   | 163        |
| 3.2.2.1.3. | Représentation schématique des rayons de ménisque et de cristallisation                                     | 164        |
| 3.2.2.2.   | Propositions de mécanismes de précipitation des hydrates dans le milieu poreux                              | 164        |
| <b>4</b>   | <b>Le modèle <i>cinétique</i> : quelles améliorations possibles ?</b>                                       | <b>166</b> |
| <b>5</b>   | <b>Conclusion</b>   | <b>168</b> |
|            | <b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>  | <b>170</b> |
|            | <b>CONCLUSION GENERALE</b>  | <b>171</b> |
|            | <b>ANNEXES</b>  | <b>176</b> |

---

# Liste des figures

## Introduction générale

|   |   |
|---|---|
| Figure 1 : Diagramme $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ -----                    | 2 |
| Figure 2 : Bilan carbone des systèmes [CAC - C\$ - L], [OPC - C\$ - CAC], CEM I et CEM III/B----- | 2 |

## Chapitre 1

|  |    |
|--|----|
| Figure 3 : Limite d'expansion du système [CAC-C\$Hx-OPC] dont les proportions varient entre 0 et 100%<br>-----   | 7  |
| Figure 4 : Courbe type de mesure d'exothermie (a) et d'ultrason (b) obtenues avec un ciment alumineux<br>-----   | 11 |
| Figure 5 : Exothermes (a), vélocité (b) et résistance en compression des trois ciments alumineux -----   | 11 |
| Figure 6 : Evolution des résistances en compression de mortiers en fonction de la température de cure<br>-----   | 12 |
| Figure 7 : Influence du dosage en ciment alumineux sur la structuration, le temps de prise et les performances mécaniques -----  | 13 |
| Figure 8 : Solubilités des différentes phases du sulfate de calcium en fonction de la température et à 20°C -----  | 13 |
| Figure 9 : Influence du sulfate de calcium sur l'évolution des résistances en compression -----  | 14 |
| Figure 10: Distribution granulométrique des anhydrites -----   | 15 |
| Figure 11 : Influence de la finesse sur le développement des performances mécaniques -----   | 15 |
| Figure 12 : Influence du gypse sur le développement des performances mécaniques-----   | 16 |
| Figure 13 : Evolution des résistances en compression au cours du temps pour une conservation à l'air – Calcul des indicateurs statistiques $R^2$ et $Q^2$ permettant la validation du modèle polynomial – Incertitudes entre la valeur mesurée et la valeur calculée-----  | 18 |
| Figure 14 : Evolution des résistances en compression au cours du temps pour une conservation sous eau – Calcul des indicateurs statistiques $R^2$ et $Q^2$ permettant la validation du modèle polynomial – Incertitudes entre la valeur mesurée et la valeur calculée----- | 19 |
| Figure 15 : Représentation des résistances en compression à 5 heures -----   | 20 |
| Figure 16 : Représentation des résistances en compression à 24 heures-----   | 20 |
| Figure 17 : Représentation des résistances en compression à 7 jours et 28 jours pour une conservation à l'air-----   | 21 |
| Figure 18 : Corrélation entre la quantité de ciment alumineux et les résistances en compression pour une conservation de 7 jours à l'air-----  | 22 |
| Figure 19 : Représentation des résistances en compression à 7 jours et 28 jours pour une cure endogène -----   | 23 |
| Figure 20 : Représentation des résistances en compression à 7 jours et 28 jours pour une cure sous eau (F : fissures)-----   | 23 |
| Figure 21 : Distribution granulométrique du laitier, du filler calcaire et du filler siliceux-----   | 24 |
| Figure 22 : Evolution des résistances pour des systèmes à base de Laitier, Filler Calcaire et Filler Siliceux pour une conservation à l'air -----  | 25 |
| Figure 23 : Evolution des résistances pour des systèmes à base de Laitier, Filler Calcaire et Filler Siliceux pour une conservation sous eau -----   | 25 |
| Figure 24 : Mesures de retrait - gonflement pour une cure sous eau -----   | 26 |
| Figure 25 : Photographies des éprouvettes conservées sous eau -----  | 26 |
| Figure 26 : Suivi du gonflement sous eau -----   | 27 |
| Figure 27 : Représentation des résistances à 7 jours en fonction du mode de conservation-----  | 27 |
| Figure 28 : Représentation des résistances à 28 jours en fonction du mode de conservation -----  | 28 |
| Figure 29 : Influence de la teneur en CAC et en Laitier dans les systèmes à taux de sulfate constant (C\$ = 50%) conservés 7 jours et 28 jours sous eau -----  | 29 |
| Figure 30 : Résistances en compression et eau liée entre 30°C et 450°C en fonction du temps pour les deux modes de conservation -----  | 30 |

|   |    |
|---|----|
| Figure 31 : Evolution de la carbonatation des ettringites par analyse thermogravimétrique -----   | 31 |
| Figure 32 : Perte de masse mesurée entre 600°C et 800°C -----   | 31 |
| Figure 33 : Résistances en compression et eau liée entre 30°C et 450°C en fonction du temps pour les deux modes de conservation -----   | 32 |
| Figure 34 : Evolution en fonction du temps des résistances en compression et de l'eau liée pour les compositions 5% Ciment Alumineux -50%Anhydrite-45%Laitier et 27.5% Ciment Alumineux - 50%Anhydrite-22.5%Laitier conservées à l'air -----  | 33 |
| Figure 35 : Evolution en fonction du temps des résistances en compression et de l'eau liée pour les compositions 5% Ciment Alumineux -50%Anhydrite-45%Laitier et 27.5% Ciment Alumineux - 50%Anhydrite-22.5%Laitier conservées sous eau ----- | 33 |
| Figure 36 : Résistance en compression à 28 jours pour une cure sous eau-----  | 34 |
| Figure 37 : Domaine de fissuration - Diagramme ternaire [CAC-C\$-Laitier] vs [CAC-C\$Hx-OPC]-----   | 35 |

## Chapitre 2

|   |    |
|---|----|
| Figure 38 : Mécanisme de dégradation du verre en milieu acide : désalcalinisation du verre [8]-----   | 39 |
| Figure 39 : Modèle de structure de verre lors d'une altération en phase aqueuse et en régime stationnaire-----  | 40 |
| Figure 40 : Schéma du mécanisme d'attaque du verre par une solution de soude -----  | 41 |
| Figure 41 : Verre brut (a), verre trempé dans une solution de NaOH, à 70°C pendant 7 jours (b) et 28 jours (c)-----   | 44 |
| Figure 42 : Photos des pâtes pures de laitier additivé (immédiatement après le gâchage) -----   | 45 |
| Figure 43 : Suivi de l'étalement (a) et de la prise par enfoncement de l'aiguille Vicat (b) des pâtes de laitier additivé par la chaux ou le sulfate de potassium ou l'acide citrique -----   | 45 |
| Figure 44 : Suivi de la conductivité et du pH des suspensions (à 250g/L) de laitier en présence d'additif ou non -----  | 47 |
| Figure 45 : Spectres infrarouge du laitier et des additifs avant et après hydratation (obtenus en transmittance – pastille KBr)-----  | 48 |
| Figure 46 : ZOOM - Spectres infrarouge des pâtes de laitier en présence d'additif ou non après 24 heures d'hydratation -----  | 48 |
| Figure 47 : Photos des pâtes pures de laitier additivé, immédiatement à la fin du gâchage -----   | 49 |
| Figure 48 : Suivi de l'étalement (a) et de la prise par enfoncement de l'aiguille Vicat (b) des pâtes de laitier additivé par les couplages [chaux + sulfate de potassium] et [chaux + acide citrique]-----   | 50 |
| Figure 49 : Suivi de la conductivité et du pH des suspensions (à 250g/L) de laitier en présence d'additifs -----  | 51 |
| Figure 50 : Spectres infrarouge des pâtes de laitier en présence d'additifs après 24 heures d'hydratation -----   | 51 |
| Figure 51: Quantité d'eau combinée au cours de l'hydratation du laitier granulé de haut fourneau activé avec du gypse -----   | 54 |
| Figure 52 : Influence du temps de cure sur les résistances à la compression pour des mélanges anhydrite-laitier -----   | 55 |
| Figure 53 : évolution de l'hydratation du mélange 50Anhydrite-50Laitier par ATD -----   | 55 |
| Figure 54 : Exemples caractéristiques de la variation de la fraction réactive ( $\alpha$ ) en fonction du temps d'hydratation. Les réactions sont réalisées avec des solutions de potassium (a), cobalt (b) ou de sulfate d'aluminium (c), ou dans l'eau pure (d) ----- | 57 |
| Figure 55 : Anhydrite synthétique de référence-----   | 57 |
| Figure 56 : Morphologie du produit obtenu à partir de l'anhydrite de synthèse-----  | 58 |
| Figure 57 : Morphologie du produit obtenu à partir de l'anhydrite de synthèse-----  | 58 |
| Figure 58 : Morphologie du produit obtenu à partir de l'anhydrite de synthèse-----  | 58 |
| Figure 59 : Morphologie du produit obtenu à partir de l'anhydrite de synthèse-----  | 58 |
| Figure 60 : Morphologie du produit obtenu à partir de l'anhydrite de synthèse-----  | 59 |
| Figure 61 : Mécanisme d'hydratation de l'anhydrite -----  | 60 |
| Figure 62 : $R_c = f(z/r)$ et $R_c = f(\% \text{ gypse formé})$ -----   | 63 |
| Figure 63 : Structure de l'ettringite -----   | 66 |
| Figure 64 : Expansion du mélange de ciment alumineux (C) et de gypse (G) en fonction de la teneur en gypse -----  | 67 |

|   |    |
|---|----|
| Figure 65 : Evolution de l'ettringite dans les mélanges analysés par DX -----                       | 67 |
| Figure 66 : Influence du dosage en chaux sur les résistances mécaniques et sur la fissuration ----- | 68 |

### Chapitre 3

|   |     |
|---|-----|
| Figure 67 : Couleur des éprouvettes de mortier en fonction du mode de conservation -----  | 79  |
| Figure 68 : Suivi des résistances en compression au cours du temps en fonction de différentes conservations (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----  | 80  |
| Figure 69 : Suivi de l'eau liée au cours du temps et en fonction de différentes conservations (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----  | 80  |
| Figure 70 : Corrélation entre eau liée et performance mécanique (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----  | 81  |
| Figure 71 : Spectres infrarouge du système à différentes échéances de temps et en fonction du mode de conservation (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----   | 82  |
| Figure 72 : Echantillon poli (a) observation à la loupe binoculaire, (b) observation au microscope électronique à balayage -----  | 84  |
| Figure 73 : Cinétiques d'hydratation des systèmes (a) majoritaire en Ciment Alumineux, (b) 100% laitier -----   | 85  |
| Figure 74 : Thermogrammes d'un ciment CEM III/C anhydre (tout venant courbe bleue) et hydraté à 10°C avec CaCl <sub>2</sub> , pendant 5 min (courbe verte) et 300 min (courbe rouge). Premier et second exothermes, respectivement, I et II ----- | 86  |
| Figure 75 : Courbes DSC du laitier seul anhydre - Essais de répétabilité -----  | 87  |
| Figure 76 : Diagrammes ATD du 100% CEM L anhydre et hydraté 48 heures (a) & Evolution de la quantité d'eau liée, de la consommation du laitier et de la résistance en compression au cours du temps du 100% CEM L (b) -----                       | 87  |
| Figure 77 : Courbes DSC à l'air et en endogène du système hydraté (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----  | 88  |
| Figure 78 : Quantité de laitier consommé au cours du temps (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----   | 88  |
| Figure 79 : Courbes DSC et ATG des systèmes [Laitier + Anhydrite + Chaux + Sulfate de potassium], [Laitier + Anhydrite + Chaux], [Laitier + Chaux] et [Laitier] hydratés 14 jours – cure endogène -----   | 89  |
| Figure 80 : Méthodes de détermination de la ligne de base et impact sur la quantification du laitier ---  | 90  |
| Figure 81 : Scale factor en fonction du temps pour les différentes conservations (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----   | 92  |
| Figure 82 : ATD du laitier -----  | 93  |
| Figure 83 : Traitement thermique du laitier à la température de transition vitreuse (T <sub>g</sub> ≈ 734°C) pendant 72 heures puis analyse par diffraction des rayons X -----  | 95  |
| Figure 84 : Dévitrification du laitier entre 750 et 940°C -----   | 95  |
| Figure 85 : Cristallisation du laitier à 900°C à différentes échéances de temps (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----  | 97  |
| Figure 86 : Cristallisation du laitier à 1050°C à différentes échéances de temps (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----   | 97  |
| Figure 87 : ZOOM - cristallisation du laitier à 1050°C (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----   | 98  |
| Figure 88 : Quantification de la merwinite par suivi de la raie à 26.6° (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----  | 98  |
| Figure 89 : Diffractogrammes du système à différentes échéances de temps pour une cure endogène (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----  | 101 |
| Figure 90 : Spectres IR du système à différentes échéances de temps pour une cure endogène (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----   | 101 |
| Figure 91 : ATG-DSC du système à différentes échéances de temps pour une cure endogène (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----   | 102 |
| Figure 92 : Quantification de l'ettringite par IR, DX et ATG (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) ---   | 102 |
| Figure 93 : Suivi des phases sulfatées par semi-quantification de diffractogrammes (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----   | 103 |
| Figure 94 : Diffractogramme des éprouvettes conservées à l'AIR pendant 7 semaines (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$) -----  | 104 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 95 : Distributions poreuses pour des systèmes conservés à l'air et en endogène (système : 85.5%L-8.5%C\$-3%CH-3%K\$) -----  | 105 |
| Figure 96 : Corrélation entre porosité totale et résistance en compression (système : 85.5%L-8.5%C\$-3%CH-3%K\$) -----   | 106 |
| Figure 97 : Descriptif schématique des différentes étapes de changement des proportions des composants dans un mélange et détermination du coefficient correcteur ( $\delta$ ) ----- | 106 |
| Figure 98 : Bilan hydrique des différentes conservations (système : 85.5%L-8.5%C\$-3%CH-3%K\$) ----  | 108 |
| Figure 99 : Degré de saturation du système [Laitier - Sulfate de Calcium - Chaux - Sulfate de Potassium] conservé à l'air ou endogène en fonction du temps de cure -----             | 109 |

## Chapitre 4

|  |     |
|--|-----|
| Figure 100 : Comportement dimensionnel des systèmes ternaire [Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium - Ciment ordinaire Portland] et [Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium - Laitier] -----  | 115 |
| Figure 101 : Evolution des résistances en compression et de l'eau liée en fonction de la cure (système [C\$ - L] maj. L) -----   | 118 |
| Figure 102 : Influence de la conservation sur les distributions poreuses (système [C\$ - L] maj. L) -----  | 118 |
| Figure 103 : Degré de saturation des pores en fonction de la conservation (système [C\$ - L] maj. L) ---   | 119 |
| Figure 104 : Degré de saturation des pores en fonction de la conservation (système [C\$ - L] maj. L) ---   | 119 |
| Figure 105 : Impact de la réhydratation sur les performances mécaniques (système [C\$ - L] maj. L) ---   | 120 |
| Figure 106 : Impact de la réhydratation sur le bilan hydrique (système [C\$ - L] maj. L) -----   | 120 |
| Figure 107 : Impact de la réhydratation sur l'assemblage des phases sulfatées (système [C\$ - L] maj. L) -----   | 121 |
| Figure 108 : Impact de la réhydratation sur les distributions poreuses (système [C\$ - L] maj. L) -----  | 122 |
| Figure 109 : Evolution des performances mécaniques du système majoritaire en sulfate de calcium en fonction du mode de conservation (système [C\$ - L] maj. C\$) -----   | 125 |
| Figure 110 : Influence du mode de conservation sur les distributions poreuses (système [C\$ - L] maj. C\$) -----   | 126 |
| Figure 111 : Suivi des phases sulfatées au cours du temps et pour les différentes conservations (système [C\$ - L] maj. C\$) -----   | 127 |
| Figure 112 : Evolution de la résistance et de l'eau liée en fonction de la conservation (système [C\$ - L] maj. C\$) -----   | 128 |
| Figure 113 : Degré de saturation des pores en fonction des différentes conservations (système [C\$ - L] maj. C\$) -----  | 128 |
| Figure 114 : Photographies des éprouvettes conservées à l'air et sous eau (système [CAC - C\$ - L] avec additifs) -----  | 131 |
| Figure 115 : Positionnement du liant étudié sur le diagramme ternaire [Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium - Laitier] -----  | 131 |
| Figure 116 : Suivi des performances mécaniques en fonction du temps et de la conservation (système [CAC - C\$ - L] avec additifs) -----  | 132 |
| Figure 117 : Suivi des phases anhydres et hydratées en fonction du temps et de la conservation (système [CAC - C\$ - L] avec additifs) -----   | 132 |
| Figure 118 : Evolution des performances mécaniques en fonction de la cure (système [CAC - C\$ - L] sans additif) - Impact des additifs à l'air -----   | 134 |
| Figure 119 : Distributions poreuses pour les différentes conservations au cours du temps (système [CAC - C\$ - L] sans additif) -----  | 136 |
| Figure 120 : Suivi des phases anhydres et hydratées au cours du temps pour les différentes conservations (système [CAC - C\$ - L] sans additif) -----  | 137 |
| Figure 121 : Résistance en compression en fonction de l'eau liée pour les différentes conservations (système [CAC - C\$ - L] sans additif) -----   | 138 |
| Figure 122 : Degré de saturation des pores en fonction de la cure (système [CAC - C\$ - L] sans additif) -----   | 139 |
| Figure 123 : Evolution des performances mécaniques pour les systèmes conservés à l'air, sous eau et en réhydratation. Système binaire : — majoritaire en laitier, — majoritaire en sulfate de calcium ; Système ternaire : — avec additifs, — sans additif ----- | 141 |
| Figure 124 : Exemple de courbe type d'hystérésis (Système [C\$-L] maj. L curé 28 jours sous eau) -----   | 142 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 125 : Degré de saturation des pores en fonction de leur connectivité -----                  | 142 |
| Figure 126 : Corrélation entre performances mécaniques et eaux liées (après 56 jours de cure)----- | 143 |

## Chapitre 5

|   |     |
|---|-----|
| Figure 127 : Comparaison de l'expérimental et du modèle cinétique sur le suivi de la conductivité----   | 150 |
| Figure 128 : Comparaison de l'expérimental et du modèle sur le suivi du pH -----  | 150 |
| Figure 129 : Réponse du modèle sur la conductivité -----  | 152 |
| Figure 130 : Réponse du modèle sur le pH-----   | 152 |
| Figure 131 : Diffractogrammes du laitier, avant hydratation et après 35 jours d'hydratation -----   | 153 |
| Figure 132 : Diffractogrammes des phases C <sub>3</sub> S et C-S-H-----   | 153 |
| Figure 133 : Réponse du modèle sur le suivi des phases hydratées au cours du temps -----  | 154 |
| Figure 134 : Réponse du modèle sur le suivi des phases anhydres et des phases hydratées sur 2 ans -   | 156 |
| Figure 135 : Réponse du modèle sur le suivi des phases anhydres au cours du temps : sur 56 jours (a),<br>sur 7 jours (b) -----                      | 157 |
| Figure 136 : Réponse du modèle sur le suivi des phases hydratées au cours du temps -----  | 157 |
| Figure 137 : Evolution de la porosité, du degré de saturation et de l'eau liée - Comparaison du modèle<br>et de l'expérimental -----                | 159 |
| Figure 138 : Représentation schématisée d'un pore dans une matrice solide -----   | 160 |
| Figure 139 : Pression capillaire fonction du rayon de ménisque via une étude de la distribution poreuse<br>en fonction du temps-----                | 161 |
| Figure 140 : Détermination du rayon du ménisque à l'aide des distributions poreuses cumulées-----   | 162 |
| Figure 141 : Evolution des quantités de pores contenant de l'eau cours de la cure-----  | 162 |
| Figure 142 : Evolution des indices de sursaturation au cours du temps -----   | 163 |
| Figure 143 : Représentation schématisée de la précipitation d'hydrates dans les pores -----   | 164 |
| Figure 144 : Positionnement du rayon du ménisque et du rayon de cristallisation des différents hydrates<br>sur les distributions poreuses -----     | 165 |
| Figure 145 : Réponse du modèle sur la conductivité -----  | 167 |
| Figure 146 : Réponse du modèle sur le pH-----   | 167 |
| Figure 147 : Réponse du modèle sur le pH et la conductivité pour les systèmes [Ciment Alumineux –<br>Sulfate de Calcium] (a) et [Laitier] (b) ----- | 168 |

## Conclusion générale

|  |     |
|--|-----|
| Figure 148 : Résistance en compression après 28 jours de cure sous eau -----   | 172 |
| Figure 149 : Domaine de formulation des systèmes [Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium - Laitier] et<br>[Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium - Ciment Portland] sous eau----- | 173 |

## Annexes

|   |     |
|---|-----|
| Figure 150 : Répartition granulométrique & Analyse granulométrique des matières premières-----  | 177 |
| Figure 151 : Diffractogrammes du ciment alumineux, du sulfate de calcium et du laitier -----  | 180 |
| Figure 152 : Protocole de réalisation d'un mortier -----  | 181 |
| Figure 153 : Mesures de retrait - gonflement pour une cure à l'air (a) à et sous eau (b)-----   | 183 |
| Figure 154 : Suivi du retrait à l'air (a) & Suivi du gonflement sous eau (b) -----  | 184 |
| Figure 155 : Détermination graphique du rayon du ménisque -----   | 190 |
| Figure 156 : Positionnement du rayon du ménisque et du rayon de cristallisation de l'ettringite, du<br>gypse et des C-S-H sur les distributions poreuses pour la conservation à l'air -----         | 191 |
| Figure 157 : Positionnement du rayon du ménisque et du rayon de cristallisation de l'ettringite, du<br>gypse et des C-S-H sur les distributions poreuses pour la conservation endogène-----         | 192 |
| Figure 158 : Positionnement du rayon du ménisque et du rayon de cristallisation de l'ettringite, du<br>gypse et des C-S-H sur les distributions poreuses pour la conservation sous eau -----        | 193 |
| Figure 159 : Positionnement du rayon du ménisque et du rayon de cristallisation de l'ettringite, du<br>gypse et des C-S-H sur les distributions poreuses pour la conservation en réhydratation----- | 194 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 160 : Evolution des résistances en compression pour les différents modes de conservation (système [CAC - C\$ - L] sans additif)----- | 195 |
| Figure 161 : Semi-quantification des phases anhydres et hydratées pour la cure endogène (système [CAC - C\$ - L] sans additif)-----         | 195 |
| Figure 162 : Bilan hydrique pour la cure endogène (système [CAC - C\$ - L] sans additif) -----  | 195 |



---

# Liste des tableaux

## Chapitre 1

|   |    |
|---|----|
| Tableau 1 : Composition chimique du laitier de haut fourneau et du ciment Portland (en % massique) -- | 8  |
| Tableau 2 : d10, d50 et d90 des anhydrites -----  | 15 |

## Chapitre 2

|   |    |
|---|----|
| Tableau 3 : Quantité de gypse formé en % en fonction du temps pour différentes anhydrites et différents activateurs (ep : eau permutée) -----               | 61 |
| Tableau 4 : Résistance mécaniques à la compression et pourcentage de gypse formé au cours de l'hydratation de l'anhydrite synthétique à 7 et 28 jours ----- | 62 |
| Tableau 5: Synthèse des hydrates susceptibles d'être précipités-----  | 68 |

## Chapitre 3

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 6 : Méthodes utilisées pour quantifier les amorphes -----         | 83  |
| Tableau 7: Températures de dévitrification du clinker Portland -----      | 86  |
| Tableau 8 : Raies observables lors de la cristallisation du laitier ----- | 96  |
| Tableau 9: Classification IUPAC de la taille des pores -----              | 105 |

## Chapitre 4

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 10 : Compositions des différents systèmes binaires [Sulfate de Calcium – Laitier] étudiés (en % massique) -----   | 116 |
| Tableau 11 : Compositions des différents systèmes ternaires [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] étudiés (en % massique) -----   | 116 |
| Tableau 12 : Récapitulatif de l'impact de la cure (56 jours) sur l'hydratation du système binaire composé de 85.5% de laitier, 8.5% de sulfate de calcium, 3% de chaux, 3% de sulfate de potassium et 42.7% d'eau-----                    | 123 |
| Tableau 13 : Récapitulatif de l'impact de la cure sur l'hydratation du système binaire composé de 38.7% de laitier, 55.3% de sulfate de calcium, 3% de chaux, 3% de sulfate de potassium et 42.7% d'eau -----                             | 129 |
| Tableau 14 : Compositions des différents systèmes binaires [Sulfate de Calcium – Laitier] étudiés (en % massique) -----   | 130 |
| Tableau 15 : Récapitulatif de l'impact de la cure sur l'hydratation du système ternaire composé de 14.1 % de ciment alumineux, 47% de sulfate de calcium, 32.9 % de laitier, 3% de chaux, 3% de sulfate de potassium et 42.7% d'eau ----- | 133 |
| Tableau 16 : Récapitulatif de l'impact de la cure sur l'hydratation du système ternaire composé de 15 % de ciment alumineux, 50 % de sulfate de calcium, 35 % de laitier 42.7% d'eau -----  | 139 |
| Tableau 17 : Compositions des différents systèmes ternaires [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] étudiés (en % massique) -----   | 140 |
| Tableau 18 : Bilan des hypothèses de réactions d'hydratation dans le système binaire [Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en laitier ou en sulfate de calcium -----   | 144 |
| Tableau 19 : Bilan des hypothèses de réactions d'hydratation dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] en présence ou non d'additifs -----   | 144 |

## Chapitre 5

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 20 : Equations chimiques -----  | 148 |
| Tableau 21 : Comparatif de l'assemblage et quantité des hydrates en moles/m <sup>3</sup> issus du modèle Gems pour les systèmes ----- | 155 |

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 22 : Comparatif de l'assemblage et quantité des hydrates en moles/m <sup>3</sup> issus du modèle Gems et du modèle cinétique -----  | 156 |
| Tableau 23 : Evolution au cours du temps du rayon du ménisque pour le système [Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium - Laitier] ayant subi différents modes de conservation -----                           | 162 |
| Tableau 24 : Evolution au cours du temps des rayons de cristallisation des phases hydratées ettringite, gypse et C-S-H pour le système [Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium - Laitier] en cure endogène-- | 163 |
| Tableau 25 : Récapitulatif de la possibilité de précipiter dans les pores pour les différents modes de conservation au cours du temps -----   | 165 |

## Annexes

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 26 : Caractéristiques physiques des matières premières -----                        | 177 |
| Tableau 27 : Analyse chimique des matières premières -----                                  | 178 |
| Tableau 28 : Indices de basicité du laitier Ecocem -----                                    | 179 |
| Tableau 29 : Principales phases minéralogiques des matières premières -----                 | 179 |
| Tableau 30 : Limite de temps pour réaliser les essais à échéance -----                      | 181 |
| Tableau 31 : Principales raies observables dans notre système (raie à 100 en gras) -----    | 185 |
| Tableau 32 : Bandes d'absorption infrarouge des phases observables dans notre système ----- | 186 |

---

# Introduction générale

Le protocole de Kyoto, entré en vigueur en 2005, donne l'obligation de réduire les émissions de gaz à effet de serre d'au moins 20 % d'ici à 2030 et d'au moins 50 % d'ici à 2050 par rapport aux niveaux de 1990. Cette diminution de gaz à effet de serre passe par la construction dite durable puisque le secteur de la construction contribue à hauteur de 30 % aux émissions annuelles de gaz à effet de serre et consomme jusqu'à 40 % d'énergie : l'industrie du bâtiment utilise de grandes quantités de matières premières impliquant une forte consommation d'énergie et générant des gaz à effet de serre comme le CO<sub>2</sub>.

Travailler sur un choix optimisé des matériaux dès la formulation des liants participe à minimiser l'impact environnemental.

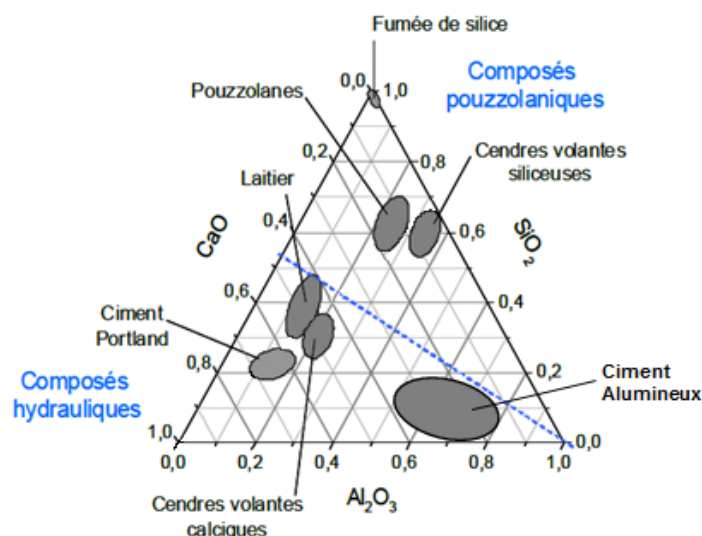
L'utilisation de co-produits de l'industrie, tels que le laitier de haut fourneau, les cendres volantes et la fumée de silice ou de produit brut tel que le filler calcaire est une stratégie possible pour limiter l'impact sur le bilan carbone du liant. Par conséquent, l'utilisation de ces matériaux de substitution au ciment (SCM), soit pré-mélangés et broyés avec le clinker de ciment Portland, soit venant en supplément lors de la fabrication du liant, est croissante. Cependant, ces matériaux ajoutés réagissent généralement plus lentement que le ciment, limitant ainsi les niveaux de substitution (ceci étant principalement provoqué par les besoins spécifiques inhérents aux propriétés à jeune âge).

Ces mêmes considérations sont valables également pour les ciments alumineux (CAC). Les ciments alumineux trouvent leurs applications dans les bétons pour l'industrie du réfractaire, les réseaux d'assainissement et également dans les mortiers de l'industrie de la chimie de la construction. Les principales applications de la chimie de la construction sont : les systèmes de préparation des sols (qui comprend notamment les enduits de ragréage et de lissage, les chapes autonivelantes et celles à séchage rapide), les mortiers colles et les mortiers de jointement, les mortiers techniques, la préparation et la finition des murs et façades.

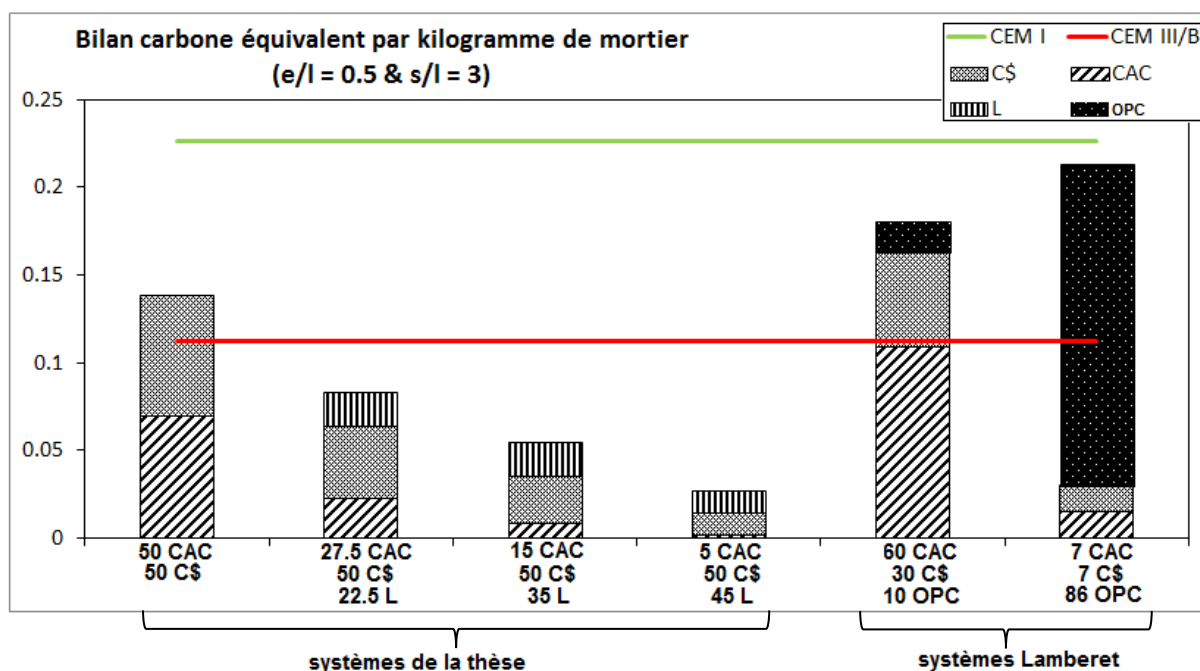
Les ciments alumineux ont également des propriétés intéressantes lorsqu'ils sont formulés avec du sulfate de calcium et du ciment Portland, par exemple une hydratation, une prise et un séchage rapides, des résistances mécaniques importantes dès le jeune âge ainsi qu'une compensation du retrait.

Dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Ciment Portland], la substitution du ciment Portland par des co-produits de l'industrie, et plus particulièrement par du laitier de haut fourneau, est peu étudiée et nécessite alors d'être documentée. La diminution du coût et de l'empreinte carbone du liant sont des avantages qui découlent de la substitution du ciment Portland par du laitier de haut fourneau.

La substitution du ciment Portland par du laitier de haut fourneau semble adéquate du fait d'une composition chimique proche (Figure 1). En revanche, la vitesse de réaction de ces deux composés est différente. Le laitier de haut fourneau nécessite plus de temps pour s'hydrater et réagir que le ciment Portland. Ainsi, la réactivité rapide du liant ettringitique (ciment alumineux + sulfate de calcium) devrait contribuer aux performances mécaniques à jeune âge.

Figure 1 : Diagramme  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 

En s'appuyant sur les travaux de **Henry-Lanier et al. [1]** pour le calcul du bilan carbone et de **Lamberet [2]** pour les compositions à base de ciment ordinaire Portland, substituer le ciment Portland par du laitier de haut fourneau contribue à diminuer sensiblement le bilan carbone du liant (Figure 2).

Figure 2 : Bilan carbone des systèmes  $[\text{CAC} - \text{C\$} - \text{L}]$ ,  $[\text{OPC} - \text{C\$} - \text{CAC}]$ , CEM I et CEM III/B

Les systèmes étudiés par **Lamberet [2]** se situent sous le bilan carbone généré pour la production de ciment Portland (CEM I) mais au-dessus de celui généré pour le ciment Portland aux ajouts (CEM III/B, c'est-à-dire contenant entre 20 à 34 % de clinker de Portland et 66 à 80 % de laitier de haut fourneau).

Les systèmes ternaires étudiés dans ces travaux se situent bien en-dessous de la limite du CEM III/B. Seul le système binaire composé de 50 % de ciment alumineux et 50 % de sulfate de calcium génère plus de carbone lors de sa fabrication que le CEM III/B.

Ces travaux de thèse se focalisent sur l'évaluation d'un liant ternaire composé de ciment alumineux, de sulfate de calcium et de laitier de haut fourneau. Et pour répondre aux exigences de diminution des émissions de gaz à effet de serre, le ciment alumineux est ajouté en faible quantité alors que le sulfate de calcium et le laitier, qui génèrent peu de gaz à effet de serre pour leur fabrication, sont en quantité majoritaire dans le liant.

Ainsi, les objectifs de ces travaux sont d'acquérir, par une étude expérimentale, les premiers résultats sur le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en sulfate de calcium et d'apporter des éléments de compréhension aux mécanismes ayant lieu lors de l'hydratation de ce système ternaire.

La réponse au premier objectif, à savoir le comportement performantiel du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier], fait l'objet du **premier chapitre**. Dans ce système ternaire, la substitution totale du ciment Portland par du laitier nécessite un choix adapté de ciment alumineux et de sulfate de calcium pour conserver les propriétés de prise rapide et de performances mécaniques importantes à jeune âge. Trois modes de conservation hydriques (en séchage, en endogène et sous eau) interviennent pour évaluer l'apport du laitier dans le système ternaire du point de vue résistance mécanique et comportement dimensionnel. Ce premier chapitre expérimental permet de définir d'une part, une zone de formulation supérieure à celle obtenue avec le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Ciment ordinaire Portland] pour laquelle l'expansion n'entraîne pas de fissuration et d'autre part, des hypothèses d'ordre de réactions lors de l'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier].

La réponse au second objectif, l'apport d'éléments de compréhension aux mécanismes d'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] requiert la décomposition du système ternaire et une démarche expérimentale originale.

Tout d'abord, pour s'assurer de l'hydratation du laitier, une recherche d'additifs permettant l'activation de ce dernier est nécessaire et est développée dans le **deuxième chapitre**. L'étude expérimentale sur la recherche et le choix des additifs s'appuie sur les connaissances développées dans des études antérieures sur le laitier de haut fourneau. Un état de l'art définit également, les conséquences de l'ajout d'additifs sur le ciment alumineux, le sulfate de calcium et sur les systèmes binaires [Sulfate de Calcium – Laitier], [Ciment Alumineux – Laitier] et [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium]. Un bilan de ces réactions d'hydratation permet d'identifier les hydrates susceptibles d'être formés lors de l'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en sulfate de calcium.

Ensuite, le **troisième chapitre** présente la démarche, en lien avec l'état de l'art, pour réaliser le suivi et la quantification du laitier. Les techniques associées sont d'une part, les méthodes directes de quantification du laitier, par analyse thermique au-delà de 800°C (calorimétrie différentielle à balayage et thermogravimétrie) et par diffraction des rayons X. Et d'autre part, les méthodes indirectes de qualification du laitier, c'est-à-dire, en s'intéressant aux hydrates formés par identification et suivi en spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X, calorimétrie différentielle à balayage et thermogravimétrie et aux conséquences sur la texturation du matériau par évaluation de la distribution poreuse (porosimétrie par intrusion de mercure). Ce chapitre permet de poser le choix des techniques et indicateurs à utiliser pour caractériser l'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier].

Enfin, cette caractérisation de l'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] donne lieu au **quatrième chapitre**. La reconstitution pas à pas du système ternaire et le comparatif de l'impact de différentes conditions de conservation (en séchage, sous eau, en séchage puis sous eau) à l'aide des techniques développées permet d'apporter des éléments de compréhension à l'hydratation du laitier et du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier].

En complément à cette étude expérimentale, une approche alternative par modélisation est mise en place dans le **cinquième chapitre**. L'objectif de la modélisation est de mieux comprendre le rôle joué par les différents constituants du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]. Pour cela, un outil existant qui intègre à la fois les cinétiques de consommation des anhydres, de formation des hydrates et le comportement en milieu poreux, permet de collecter les informations telles que l'eau liée, la porosité, le degré de saturation. Cet outil est alors confronté à une approche thermodynamique effectuée à l'aide du logiciel *Gems* et aux résultats expérimentaux des chapitres précédents.

### Références bibliographiques

[1]

HENRY-LANIER E., ESPINOSA B., EYCHENNE-BARON C., Environmental footprint of calcium aluminate cements (CAC), Calcium Aluminates Proceedings of the International Conference, Edited by Fentiman C., Mangabhai R., Scrivener K., ISBN 978-1-84806-316-7 (2014)

[2]

LAMBERET S., Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate, Thèse EPFL (2005)

---

# Chapitre I

## Caractéristiques intrinsèques du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]

# 1 Introduction

L'étude menée s'attache à évaluer un liant ternaire à basse empreinte CO<sub>2</sub>. Cela passe par l'optimisation des matériaux dès la formulation des liants. Pour diminuer le bilan carbone, l'objectif est de développer de nouveaux liants contenant peu de ciment, mais suffisamment pour garder les bénéfices de celui-ci en terme de performances mécaniques, et contenant principalement des produits ne rejetant pas ou peu de gaz à effet de serre lors de leur production.

Les liants ternaires [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Ciment Portland] sont usuellement utilisés dans les applications de la chimie de la construction mais ont plusieurs inconvénients : d'une part ils génèrent une empreinte CO<sub>2</sub> importante et d'autre part, l'expansion mesurée sous eau impose le développement de produits contenant majoritairement du ciment.

Pour pallier ces problèmes, le travail entrepris dans le cadre de cette thèse consiste à substituer le ciment Portland par du laitier de haut fourneau et à évaluer, par le suivi des performances mécaniques, le liant ternaire composé de ciment alumineux, de sulfate de calcium et de laitier. Pour répondre aux exigences du protocole de Kyoto, le ciment alumineux sera ajouté en faible quantité alors que le sulfate de calcium et le laitier, qui génèrent peu de gaz à effet de serre pour leur fabrication seront en quantité majoritaire dans le liant. Le liant ainsi formulé, balayera un système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] dont les proportions pour chaque constituant sont les suivantes (en pourcentage massique) :

- 5 % < ciment alumineux < 50 %
- 50 % < sulfate de calcium < 95 %
- 0 % < laitier < 45 %

Etre majoritaire en sulfate de calcium permet de diminuer sensiblement l'empreinte carbone du liant. De plus, le sulfate de calcium va contribuer aux réactions d'hydratation du ciment alumineux (liant ettringitique) et du laitier (activation sulfatique). Cependant, le risque de formuler des systèmes à fort taux de sulfate de calcium est l'expansion incontrôlée des mortiers lors de la cure sous eau.

L'objectif de ce premier chapitre est d'évaluer applicativement le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]. Pour cela, tout d'abord, une première partie présente la problématique de l'expansion sous eau des systèmes ternaires [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Ciment Portland] et permet de faire le lien sur la substitution du ciment Portland par du laitier.

La démarche expérimentale et les choix du ciment alumineux et du sulfate de calcium par une étude macroscopique et performantielle sont présentés en deuxième partie.

Enfin, la troisième partie s'attache à évaluer le comportement intrinsèque du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] en fonction de différentes modes de conservation en termes de performances mécaniques, de variations dimensionnelles et de suivi de l'hydratation. Dans cette dernière partie seront formulées des hypothèses de scénarios d'hydratation.

## 2 Problématique d'expansions des liants majoritaires en sulfate de calcium en cure sous eau

Les sulfates de calcium sont utilisés dans les applications de la chimie de la construction pour leur bonne isolation acoustique et thermique (plaque de plâtre, chape anhydrite, ...) mais ne sont, dans ce type d'ouvrages, pas soumis à des cures sous eau donc ne présentent pas d'expansion.



En cure sous eau, pour éviter l'expansion, le sulfate de calcium, en quantité minoritaire, est principalement combiné aux ciments Portland, sulfo-alumineux et alumineux.

### 2.1.Parallèle avec le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Ciment Portland]

Les systèmes ternaires [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Ciment Portland] sont utilisés usuellement pour répondre aux attentes du marché applicatif (par exemple, mortier colle, mortier de réparation, etc.). L'avantage de ces systèmes réside dans le fait que le ciment alumineux agit comme un accélérateur de prise du ciment Portland et génère la formation d'ettringite à des temps précoces et donc une prise rapide [1]. La formation d'ettringite se produit en solution [2,3]. La dissolution rapide du gypse et de l'hémihydrate conduit à des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  qui sont supérieures à la concentration en  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Ainsi, des cristaux trapus d'ettringite sont formés. Dans le cas de l'utilisation d'anhydrite comme sulfate de calcium, les concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  sont similaires et entraînent la formation de cristaux d'ettringite sous forme d'aiguilles.

Ces systèmes sont connus et maîtrisés mais possèdent deux inconvénients majeurs : l'empreinte carbone est élevée (du fait de la contribution importante des ciments alumineux et Portland pour leur fabrication) et la zone de travail est limitée du fait de l'expansion de ces systèmes lors de la conservation sous eau (norme EN 196-1).

Les travaux menés par **Lamberet** [4] sur les liants ternaires [Ciment Alumineux – Hémi-hydrate – Ciment Portland] ont permis de délimiter une zone de travail dans laquelle les systèmes ne sont pas soumis à du gonflement (Figure 3). Cette zone qui dépend principalement du taux de sulfate de calcium dans le système ternaire, rejoint les travaux menés par **Li et al.** [5] et impose la formulation de liants vers les domaines majoritaires en ciments (alumineux et Portland).

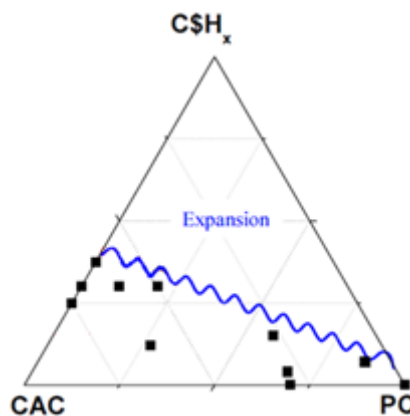


Figure 3 : Limite d'expansion du système [CAC-C\$H\_x\$-OPC] dont les proportions varient entre 0 et 100% [4]

### 2.2.Substitution du ciment Portland par du laitier de haut fourneau

A l'heure actuelle, la limitation des émissions des gaz à effet de serre exige de travailler sur un choix optimisé des matériaux et de réduire au maximum le dosage des matériaux ayant un impact environnemental élevé.

Pour cela, le travail entrepris dans le cadre de cette thèse consiste à évaluer un liant ternaire composé de ciment alumineux, de sulfate de calcium et de laitier de haut fourneau moulu.

Outre le fait que le lien ainsi formulé respecte les critères de développement durable, celui-ci doit également répondre à des propriétés mécaniques acceptables. Cela passe par la prise rapide (inférieure à 5 heures), de faibles variations dimensionnelles (qui n'entraînent ni le retrait ni le gonflement), des performances mécaniques (à 5 heures) et par la durabilité des matériaux.

### 2.2.1. Composition chimique et minéralogique du laitier

Le laitier de haut fourneau est un co-produit formé lors de l'élaboration de la fonte à partir de minerai de fer par refroidissement brutal de la gangue liquéfiée. Cette trempe lui confère une structure vitreuse (alors qu'un refroidissement lent entraîne une structure cristallisée qui ne permet pas au laitier de développer un pouvoir hydraulique). Le laitier vitrifié a des propriétés hydrauliques latentes alors que le ciment cristallisé a des propriétés hydrauliques. La composition chimique du laitier est similaire à celle du ciment Portland (Tableau 1).

Tableau 1 : Composition chimique du laitier de haut fourneau et du ciment Portland (en % massique)

| Proportions [%]                |         |      | Proportions [%]                |         |     |
|--------------------------------|---------|------|--------------------------------|---------|-----|
| éléments                       | laitier | OPC  | éléments                       | laitier | OPC |
| CaO                            | 42      | 68,1 | TiO <sub>2</sub>               | 0,5     | 0,4 |
| SiO <sub>2</sub>               | 35,3    | 24,3 | Na <sub>2</sub> O              | 0,2     | 0,7 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10,9    | 7,1  | K <sub>2</sub> O               | 0,4     | 1,4 |
| MgO                            | 7,5     | 4    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0       | 0,6 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,4     | 5,7  | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,3     | 1,2 |
| SO <sub>3</sub>                | 2,3     | 1,3  |                                |         |     |

La minéralogie du laitier diffère de la minéralogie du ciment Portland. Ce dernier est constitué de phases cristallisées C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF alors que le laitier est une phase vitreuse. La structure du laitier ne permet pas de l'écrire comme une phase minéralogique. D'après **Dron [8]**, « La détermination de la stœchiométrie est possible à condition de schématiser la composition du laitier anhydre par une formule convenable. La formule 5CaO, 3SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reflète assez bien la répartition des 3 oxydes principaux dans les laitiers courants puisqu'elle correspond à la composition centésimale suivante CaO = 49,8 %, SiO<sub>2</sub> = 32 % et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 18,2 %. ». Pour le laitier Ecocem, la représentation de la phase minéralogique, au vu de sa composition chimique, s'écrit sous la forme C<sub>7</sub>S<sub>5,5</sub>A, à noter que dans cette représentation, comme cela est fait communément, le magnésium n'est pas pris en considération.

### 2.2.2. Rôle du sulfate de calcium

#### Concernant le laitier

De par sa structure vitreuse et son hydraulicité latente, le laitier nécessite un agent activateur pour développer son hydraulicité. L'activateur peut être le sulfate de calcium [6].

Par conséquent, si l'association du laitier avec le sulfate de calcium permet l'activation du laitier, alors une partie du sulfate de calcium sera consommée et devrait contribuer à limiter l'expansion.

D'après **Daimon [6]**, le sulfate de calcium assure la réaction d'hydratation du laitier par une activation sulfatique qui fait intervenir le sulfate de calcium comme un réactif et non comme un catalyseur en se combinant avec les éléments du laitier solubilisé par l'eau. Cela donne naissance à de l'ettringite, de l'hydroxyde d'aluminium et du silicate de calcium hydraté.

#### **Concernant le ciment alumineux**

Le sulfate de calcium contribue à la réaction d'hydratation du ciment alumineux en se combinant aux phases d'aluminate de calcium pour donner naissance à un liant ettringitique produisant comme principal hydrate l'ettringite.

#### **Concernant le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]**

Le sulfate de calcium possède deux sources de consommation dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] mais le domaine d'étude s'étalant sur une quantité de sulfate de calcium comprise entre 50 % et 95 %, sa consommation ne sera jamais totale et le risque d'expansion ne peut être écarté.

### **3 Paramètres de l'étude**

Le contexte particulier des travaux de thèse - à savoir l'étude d'un domaine majoritairement constitué de sulfate de calcium qui peut hypothétiquement favoriser l'expansion lors de la cure sous eau et posséder peu de performances mécaniques à jeune âge - nécessite la détermination de différents paramètres concernant la cure, le choix du ciment alumineux et du sulfate de calcium.

---

#### **3.1.Choix des différentes modes de conservation**

Les normes et applications des différents constituants du système ternaire permettent de différencier plusieurs modes de conservation des éprouvettes qui seront appliqués à ces travaux.

La norme EN 196-1 impose que les éprouvettes de mortier 40\*40\*160 mm soient curées à une température de 20°C et immergées dans l'eau. Il s'agit du mode de conservation **eau** pour lequel, les éprouvettes seront plongées dans l'eau déminéralisée dès leur démoulage. Ici, deux cas sont à différencier :

- pour l'étude sur mortier, les éprouvettes sont conservées individuellement dans un flacon d'un litre de contenance permettant à l'éprouvette d'être posée sur une face 40\*40 mm. De l'eau est ensuite ajoutée de façon à recouvrir l'éprouvette
- pour l'étude sur pâte pure, les éprouvettes cylindriques sont conservées individuellement dans un flacon permettant d'ajouter 7 fois la masse de l'éprouvette en eau.

Curer sous eau permet d'avoir en permanence de l'eau disponible pour entraîner une hydratation optimale.

Les laitiers sont utilisés majoritairement dans les ciments au laitier qui eux sont employés dans les ouvrages massifs. Pour reproduire ce phénomène, qui correspond à un

état **endogène**, c'est-à-dire sans échange avec le milieu extérieur, les éprouvettes fabriquées seront conservées hermétiquement.

Dans ce mode de cure, seule l'eau introduite au gâchage est conservée. Il n'y a ni apport d'eau, ni dessiccation.

Dans les applications de la chimie de la construction, la majorité des produits sont utilisés à l'**air**. Dans ce cas de conservation, les échantillons sont fabriqués et stockés dans une salle régulée à 20°C dont l'humidité relative est fixée à 50%.

Conserver en séchage entraîne une compétition entre les réactions d'hydratation et de dessiccation (évaporation) qui va être importante dans les premières heures. Introduire du ciment alumineux apporte une structuration rapide du matériau pour éviter un départ d'eau prématuré.

Ces différents modes de conservation interviennent tout au long de l'étude afin d'aider à la compréhension. Pour s'assurer de l'homogénéité des résultats, chaque essai est répété, au minimum trois fois.

---

### 3.2.Choix du ciment alumineux et du sulfate de calcium

Le ciment alumineux, composé minoritaire du système, doit être suffisamment réactif pour permettre une prise rapide et un démoulage des éprouvettes 5 heures après leur fabrication. L'hydraulicité du laitier étant latente et n'ayant pas d'additif dans le système, c'est le ciment alumineux, par l'intermédiaire du liant ettringitique, qui va apporter la prise, la structuration et les performances mécaniques à jeune âge.

Le sulfate de calcium est également évalué en fonction du ciment alumineux choisi.

Une étude performantielle pour une conservation à l'air est donc réalisée pour évaluer les différents ciments alumineux et sulfates de calcium mis à disposition.

#### 3.2.1. Ciment alumineux

---

##### 3.2.1.1. Comparaison de trois ciments alumineux

Pour choisir le ciment alumineux, qui en faible proportion dans le système permettra une prise rapide du liant (fin de prise à 5 heures), des mesures d'exothermie, de vitesse (par suivi des ultrasons) et de résistances en compression ont été réalisées.

Le principe du suivi de l'exothermie consiste à mesurer la température d'un mortier lors de sa prise en condition adiabatique. En fonction de l'évolution de la température, le début de prise et la fin de prise peuvent être déterminés, comme indiqué sur la Figure 4 (a). Les temps de début de prise et de fin de prise ont été vérifiés à l'aide d'un prisme Vicat.

Le principe du suivi de la vitesse consiste à mesurer la propagation d'ondes ultrasons dans le matériau. La vitesse est modifiée lorsque le matériau se structure. Ainsi, il est possible de déterminer les périodes d'ouvrabilité, de structuration / nucléation et d'acquisition des performances mécaniques (Figure 4 (b))

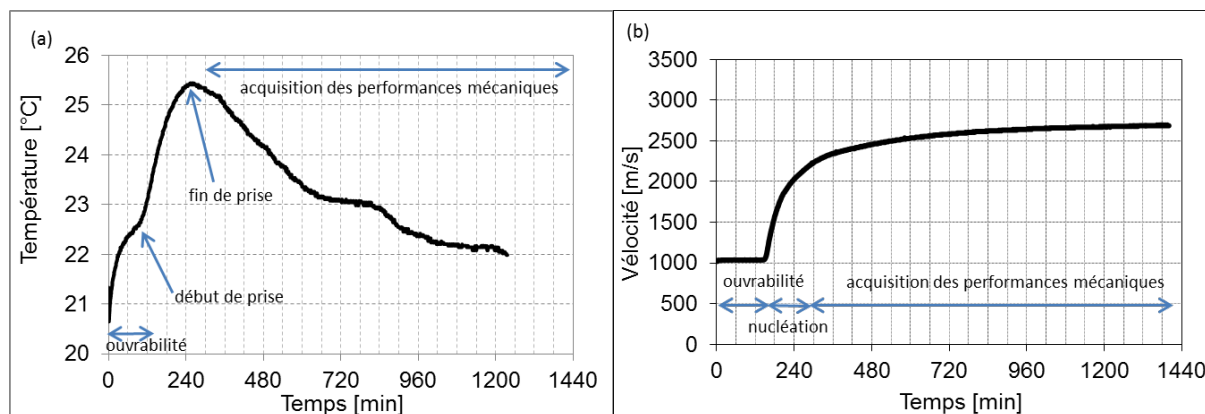


Figure 4 : Courbe type de mesure d'exothermie (a) et d'ultrason (b) obtenues avec un ciment alumineux

Trois ciments alumineux sont évalués : un ciment majoritaire en phase cristallisée  $C_{12}A_7$  (mayénite), un ciment majoritaire en phase cristallisée CA et enfin un ciment **blanc** majoritaire en phase cristallisée CA.

Sur un système (dont la composition est : 15% ciment alumineux – 50% sulfate de calcium – 35% laitier), les exothermies (Figure 5 (a)) et la structuration du matériau (Figure 5 (b)) sont étudiées en fonction des différents ciments alumineux. Les performances mécaniques mesurées à 5 heures et 24 heures après fabrication du mortier sont également données sur la Figure 5 (b).

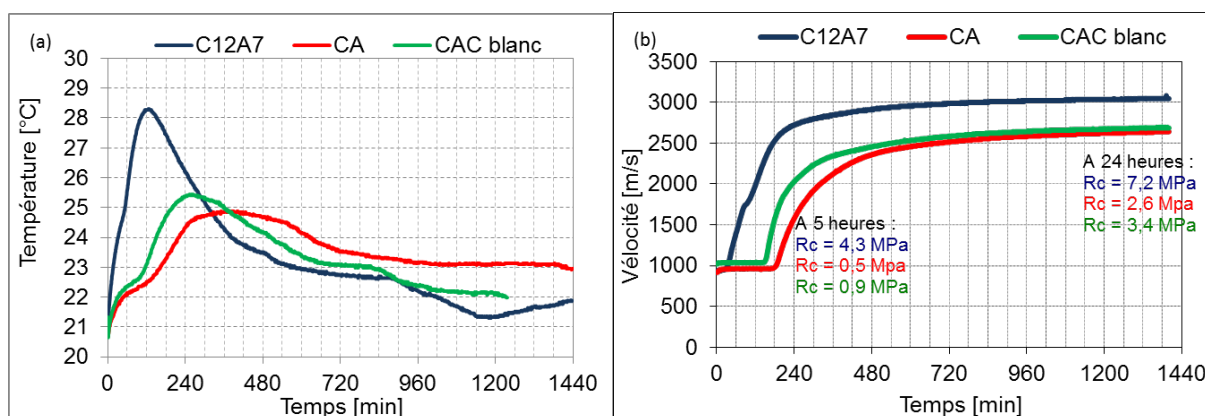


Figure 5 : Exothermes (a), vitesse (b) et résistance en compression des trois ciments alumineux

Une différence de réactivité est à noter entre les trois ciments alumineux. Pour le ciment majoritaire minéralogiquement en  $C_{12}A_7$ , l'élévation de température est plus importante et la vitesse de prise et de structuration du matériau sont plus rapides que pour les ciments majoritaires minéralogiquement en CA.

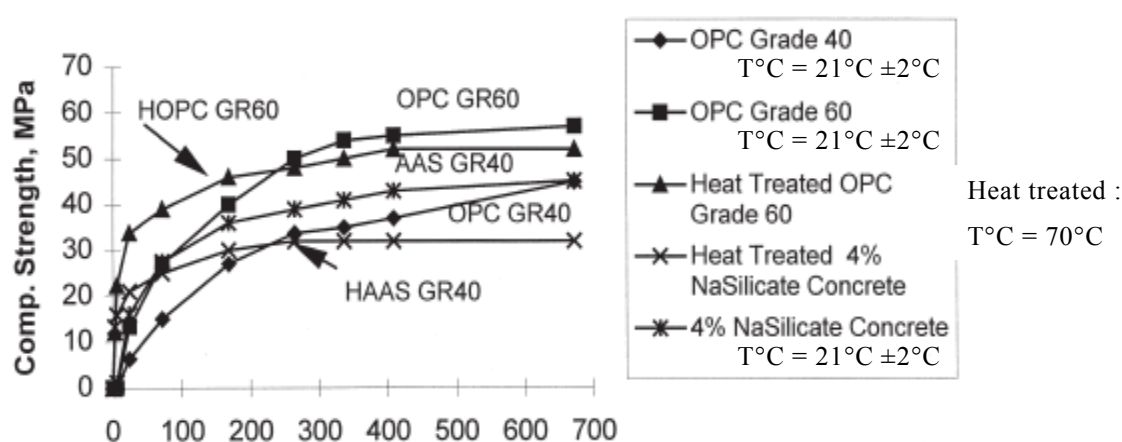
Entre les deux ciments à base CA, c'est le mode de fabrication et la composition complète des ciments qui les différencient. Le ciment alumineux blanc possède une réactivité supérieure au ciment gris, mais les différences sont faibles.

Au comparatif global, le ciment  $C_{12}A_7$  permet un début de prise à 45 minutes, contre 1h30 à 2 heures pour les ciments CA. La fin de prise est estimée à 2 heures pour le ciment  $C_{12}A_7$  contre 4 à 5 heures pour les ciments CA. L'élévation de température au sein du matériau est également différente (au maximum 28°C pour le ciment  $C_{12}A_7$  contre 25°C pour les ciments CA).

L'hydratation des ciments alumineux entraîne un dégagement de chaleur. En faisant un lien avec l'activation du laitier, la température intrinsèque au matériau lors de sa prise est un élément important à prendre en compte. En effet, d'après **Bakharev** [7], une température plus élevée est bénéfique à l'activation du laitier à jeune âge.

Dans ces travaux de thèse, l'influence de la température lors de la cure ne sera pas évaluée mais **Bakharev** a montré que les résistances en compression se développent plus rapidement pour des laitiers activés par des alcalins (dans son cas, le silicate de sodium) lorsque la température de cure est élevée.

Les évolutions des résistances en compression des systèmes [Ciment Portland] et [laitier activé par des alcalins (AAS)], présentées sur la Figure 6, montrent le développement des résistances du ciment AAS pendant les 3 premières heures de cure à 70°C est plus rapide que celui du ciment AAS et celui du ciment Portland à une température de cure égale à 21°C.



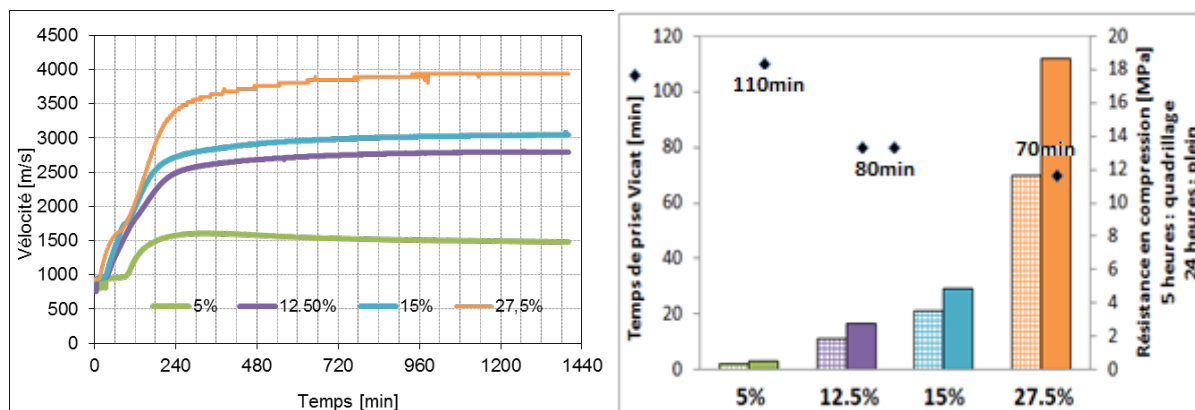
La différence de réactivité entre les ciments  $C_{12}A_7$  et CA entraîne un écart de performances mécaniques. C'est avec le ciment le plus réactif que les performances mécaniques mesurées 5 heures et 24 heures après fabrication du matériau sont les plus importantes. Elles sont de l'ordre de 4 MPa à 5 heures et 7 MPa à 24 heures avec le ciment  $C_{12}A_7$  contre environ 0,7 MPa à 5 heures et 3 MPa à 24 heures avec les ciments CA.

En conclusion, comparativement aux ciments majoritaires minéralogiquement en CA, l'utilisation de ciment majoritaire minéralogiquement en  $C_{12}A_7$  permet d'assurer un temps de durcissement plus court, une structuration plus rapide, une température de prise et des performances mécaniques plus élevées. C'est donc le ciment alumineux à base  $C_{12}A_7$  qui est utilisé pour l'étude.

### 3.2.1.2. Evaluation de la robustesse du ciment alumineux en fonction de différents dosages

Afin de s'assurer de la robustesse du ciment  $C_{12}A_7$ , différents dosages sont évalués (la quantité de ciment est comprise entre 5 et 27.5%, le sulfate de calcium est fixé à 50% et le dosage en laitier est égal à (50% - %CAC)). La réponse en termes de vélocité, de temps de prise et de performances mécaniques est présentée sur la Figure 7.

Plus le liant contient du ciment alumineux, plus le temps de prise est accéléré et plus la vélocité augmente donc plus le matériau est structuré. Ce résultat est corrélé avec le suivi de la prise mesuré par enfoncement de l'aiguille de Vicat. Le degré de structuration du matériau est également corrélé aux performances mécaniques.



Le ciment à base  $C_{12}A_7$  est robuste vis à vis du dosage en ciment alumineux et de la teneur en (sulfate de calcium + laitier). Ainsi, pour les travaux de thèse, le ciment alumineux utilisé est composé majoritairement de  $C_{12}A_7$ .

### 3.2.2. Sulfate de calcium anhydre

Comme pour le ciment alumineux, une étude est réalisée pour choisir le sulfate de calcium le plus adapté au système ternaire [ $C_{12}A_7$  – sulfate de calcium – laitier] majoritaire en sulfate de calcium. Le choix du sulfate de calcium est évalué par une étude performantielle.

Le sulfate de calcium existe sous trois formes. Il peut être di-hydraté (appelé gypse et noté  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), semi-hydraté (appelé hémihydrate ou plâtre et noté  $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ ) ou anhydre (appelé anhydrite et noté  $CaSO_4$ ).

Mis dans l'eau, l'hémihydrate s'hydrate rapidement pour devenir du gypse. L'anhydrite et le gypse possèdent une solubilité plus faible que l'hémihydrate.

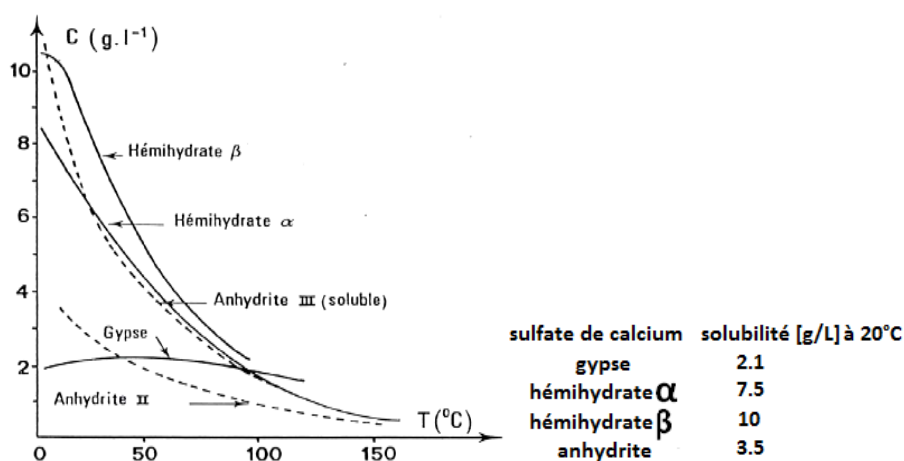


Figure 8 : Solubilités des différentes phases du sulfate de calcium en fonction de la température et à 20°C [9]

La réaction d'hydratation, très lente, de l'anhydrite en gypse est due à la faible différence de solubilité entre la phase anhydre (anhydrite) et la phase thermodynamiquement stable (gypse). La Figure 8 rend parfaitement compte de cette situation : la sursaturation d'une solution saturée de  $\text{CaSO}_4$  obtenue par dissolution d'anhydrite pure dans l'eau pure, par rapport à une solution saturée de gypse est trop faible pour que se manifeste la germination du gypse à des échéances acceptables, contrairement au cas de l'hydratation des hémihydrates.

### 3.2.2.1. Influence du gypse et de l'anhydrite

La comparaison entre les différents sulfates de calcium est uniquement faite sur le comportement performantiel. Les évolutions microstructurales et les différences de dosages en  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  entre les différentes compositions ne sont pas pris en considération.

L'évolution des résistances en compression mesurées sur un mortier jusqu'à 28 jours avec le liant [27,5 % Ciment Alumineux – 50 % Sulfate de Calcium – 22,5 % Laitier] est présentée sur la Figure 9. Seules les performances mécaniques mesurées avec l'anhydrite provenant de la calcination du gypse et le gypse sont représentées, l'utilisation d'hémihydrate engendre un comportement intermédiaire aux deux autres sulfates de calcium.

L'utilisation d'anhydrite conduit à mesurer des résistances plus élevées à celles obtenues avec l'utilisation de gypse.

Dès 5 heures, un écart de 4 MPa est enregistré entre les deux sulfates de calcium, l'anhydrite permet d'obtenir des résistances en compression égales à 10,6 MPa alors que le gypse permet d'obtenir des résistances en compression égales à 6,7 MPa.

A 7 jours, la même tendance est observée, la différence de résistances entre les deux systèmes étudiés est de 10 MPa. Avec l'anhydrite les résistances obtenues sont égales à 28 MPa contre 18 MPa avec le gypse.

A 28 jours, cet écart se maintient avec une différence de 11 MPa entre les deux sulfates de calcium. Avec l'anhydrite les résistances atteignent 33,6 MPa, avec le gypse elles sont de 22,7 MPa.

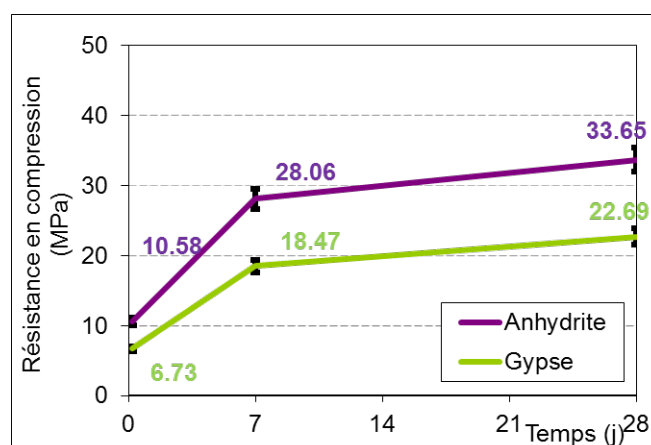


Figure 9 : Influence du sulfate de calcium sur l'évolution des résistances en compression

Le sulfate de calcium choisi est l'anhydrite, mais étant donné la diversité de ses modes de production, une étude spécifique est réalisée.



### 3.2.2.2. Influence de l'origine des anhydrites

Le sulfate de calcium anhydre a trois origines. Il peut être naturel (issu de carrières), obtenu par calcination du gypse, ou encore être un co-produit de la fabrication de l'acide fluorhydrique. Dans ce dernier cas, l'anhydrite est alors appelée anhydrite synthétique.

L'anhydrite provenant de la calcination du gypse contient environ 1,5 % de gypse. L'anhydrite naturelle contient 3 % de gypse. L'anhydrite synthétique ne contient pas de gypse.

Deux axes d'études sont à évaluer : il s'agit d'une part de la finesse des anhydrites et d'autre part de la teneur en gypse.

#### 3.2.2.2.1. Influence de la finesse des anhydrites

Pour répondre à l'influence de la finesse, la réponse sur le système de quatre sulfates de calcium est étudiée (Figure 10 & Tableau 2). Il s'agit de :

- anhydrite provenant de la calcination du gypse
- anhydrite synthétique
- anhydrite synthétique broyée
- anhydrite naturelle

Tableau 2 :  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$  des anhydrites

|                    | $d(0.1)$ | $d(0.5)$ | $d(0.9)$ |
|--------------------|----------|----------|----------|
| calcination        | 0.95     | 6.75     | 18.44    |
| synthétique        | 1.76     | 45.14    | 263.19   |
| synthétique broyée | 0.74     | 4.13     | 21.75    |
| naturelle          | 2.31     | 14.26    | 74.72    |

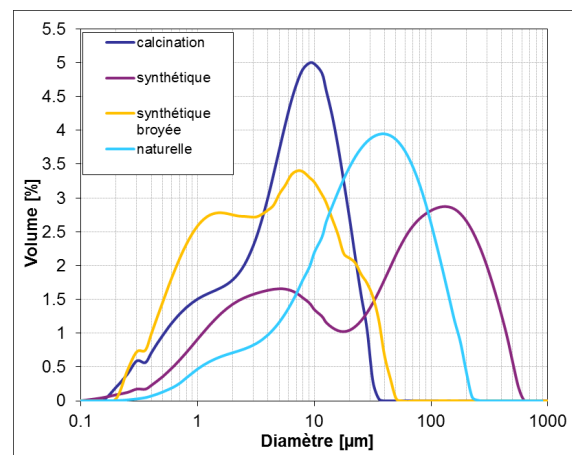


Figure 10: Distribution granulométrique des anhydrites

La Figure 11 représente les performances mécaniques obtenues pour une conservation à l'air.

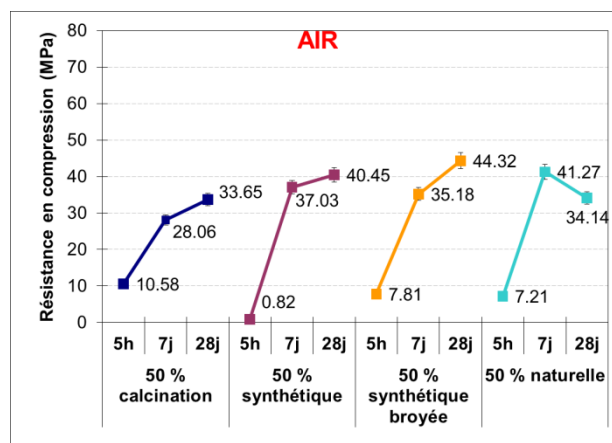


Figure 11 : Influence de la finesse sur le développement des performances mécaniques

A 5 heures, le fait de broyer l'anhydrite synthétique favorise le développement des performances mécaniques (7.81 MPa mesurés contre 0.82 MPa avec l'anhydrite synthétique non broyée). Les 7.21 MPa mesurés avec l'utilisation de l'anhydrite naturelle confirment que la finesse de l'anhydrite joue un rôle important au jeune âge. Toutefois, le niveau de performance obtenu est inférieur à celui mesuré avec l'anhydrite provenant de la calcination du gypse.

A 7 jours et 28 jours, la finesse ne joue plus sur les résistances mesurées.

#### 3.2.2.2.2. Influence de la teneur en gypse

Pour étudier l'influence de la teneur en gypse, la réponse sur le système de cinq sulfates de calcium est étudiée. Il s'agit de :

- anhydrite provenant de la calcination du gypse : teneur en gypse 1.5%
- anhydrite provenant de la calcination du gypse « re » cuite (cuisson à 500°C pendant 10h) : teneur en gypse 0%
- gypse : teneur en gypse 100%
- anhydrite synthétique (teneur en gypse 0%) dans laquelle 1% et 5% sont substitués par du gypse

La Figure 12 représente les performances mécaniques obtenues pour une conservation à l'air.

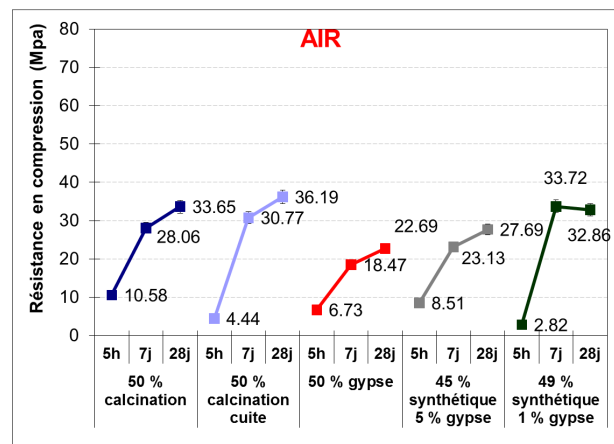


Figure 12 : Influence du gypse sur le développement des performances mécaniques

A 5 heures, le système dont les performances mécaniques sont les plus faibles est le système [49% synthétique + 1% gypse], l'hypothèse pourrait donc être que ce système ne contient pas suffisamment de gypse pour permettre des résistances « importantes » au démoulage. Or, en « re calcinant » l'anhydrite calcinée, la totalité du gypse présent initialement est transformée en anhydrite et pourtant, les performances mesurées sont plus élevées que celles du système contenant 1% de gypse et 49% d'anhydrite synthétique, mais sont moins élevées que les autres systèmes.

A 7 jours et à 28 jours, il semblerait que la présence de gypse dans les systèmes n'est pas indispensable pour mesurer des résistances élevées puisque c'est avec l'utilisation d'anhydrite provenant de la calcination du gypse « re cuite » que les plus hautes performances sont mesurées.

### 3.2.2.2.3. Conclusion

La finesse semble être un élément clef quant au développement des résistances mécaniques au démoulage à 5 heures. L'augmentation de la surface spécifique disponible en utilisant des sulfates de calcium fins contribue alors à l'augmentation des résistances mécaniques à jeune âge.

Le rôle du gypse est plus difficile à appréhender. En effet, le système ne contenant que du gypse est moins performant que les anhydrites contenant de faibles quantités de gypse et ce, quelles que soient les échéances. A noter que l'incorporation de faibles quantités de gypse (1% et 5%) contribue à « activer » l'anhydrite synthétique aux jeunes âges.

L'un des objectifs du système ternaire [ciment alumineux – sulfate de calcium – laitier] étant un démoulage aisé 5 heures après fabrication, le sulfate de calcium choisi est l'anhydrite issue de la calcination du gypse car c'est avec cette anhydrite que les performances mécaniques à 5 heures sont les plus importantes.

---

## 3.3.Conclusion

Les matières premières composant le système ternaire [ciment alumineux – sulfate de calcium – laitier] sont fixées. Il s'agit du ciment alumineux PP127 (composé majoritairement de  $C_{12}A_7$ ) produit par Kerneos, du sulfate de calcium anhydre Casufill A5 (issu de la calcination du gypse) provenant d'Allemagne, et du laitier de haut fourneau moulu produit par Ecocem. Les caractéristiques physico-chimiques sont détaillées en annexe 1.

Un lien avec l'applicatif est réalisé en évaluant le comportement performantiel du système ternaire [ciment alumineux – sulfate de calcium – laitier] en fonction de trois modes de conservation : à l'air, en endogène et sous eau.

## 4 Etude performantielle du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]

Afin d'évaluer les caractéristiques intrinsèques du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en sulfate de calcium, dix compositions définies à l'aide d'un plan d'expérience sont extraites du ternaire et les performances mécaniques associées aux différentes compositions sont mesurées à plusieurs échéances de cure.

Nonobstant, afin de réaliser un parallèle avec le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Ciment Portland], les performances mécaniques sont mesurées et présentées sur l'intégralité du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier].

Les mortiers normalisés (dont le protocole de fabrication et d'évaluation des performances mécaniques est donné en annexe 2) sont démoulés à 5 heures et subissent une mesure de résistance en flexion et deux mesures de résistance en compression.

### 4.1. Influence du mode de conservation des mortiers sur le développement des performances mécaniques

L'évolution des résistances au cours du temps est suivie pour les conditions de conservation à l'air, en endogène et sous eau.

#### 4.1.1. Représentation des performances mécaniques à l'aide d'un outil de simulation

La représentation de la réponse du plan d'expérience par un modèle polynômial est bien adaptée aux performances mécaniques obtenues pour une conservation à l'air (Figure 13) mais présente des limites lors de la cure sous eau (Figure 14).

Pour conservation à l'air, il existe peu d'incertitude entre la valeur mesurée et la valeur calculée par le modèle mathématique. Les incertitudes sont comprises entre 0 % et 4 %. En revanche, lors de la cure sous eau (ou endogène), ce mode de calcul n'est plus adapté et ce, quel que soit le degré du modèle polynômial choisi (Figure 14).

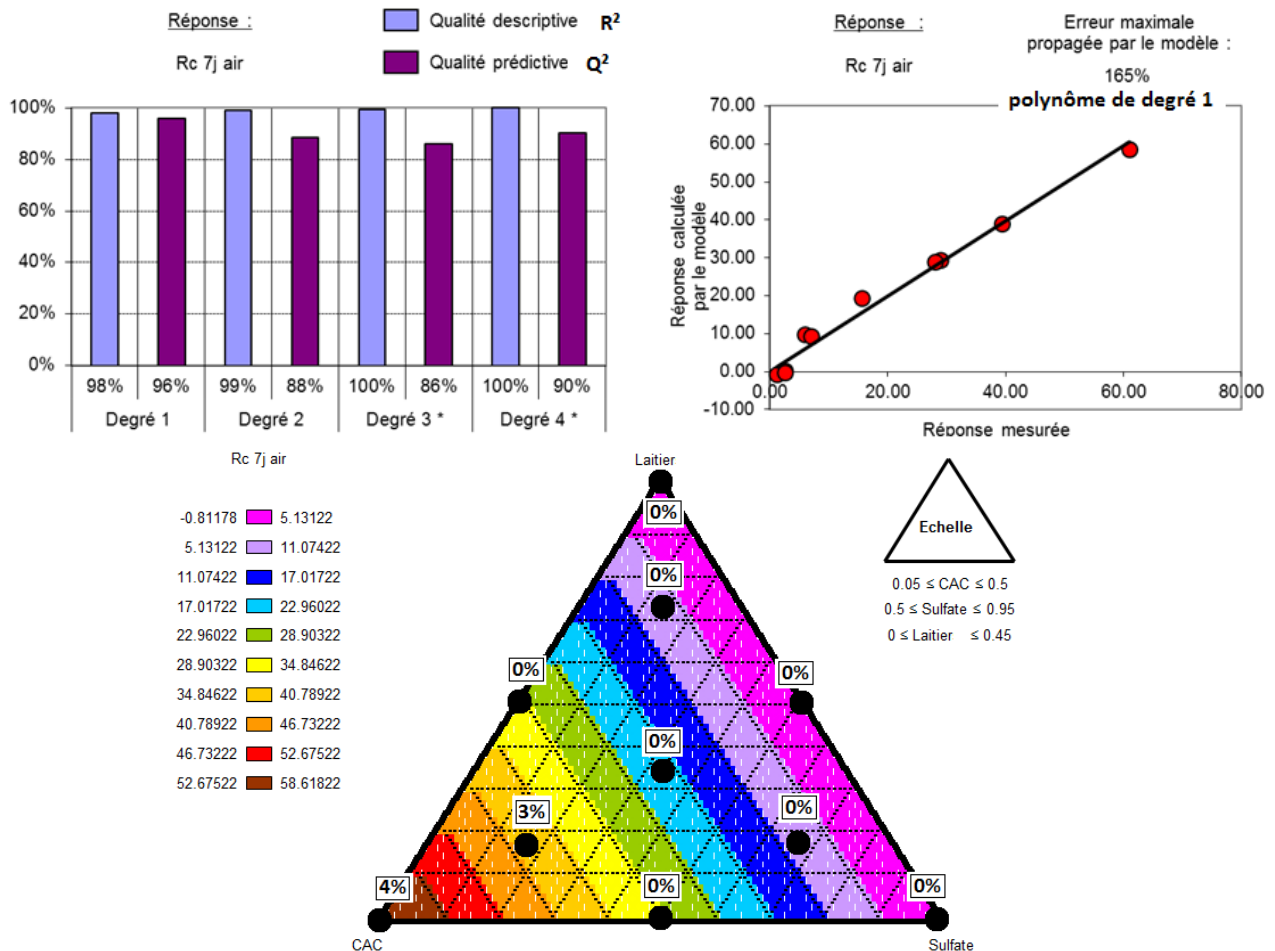


Figure 13 : Evolution des résistances en compression au cours du temps pour une conservation à l'air – Calcul des indicateurs statistiques  $R^2$  et  $Q^2$  permettant la validation du modèle polynômial – Incertitudes entre la valeur mesurée et la valeur calculée

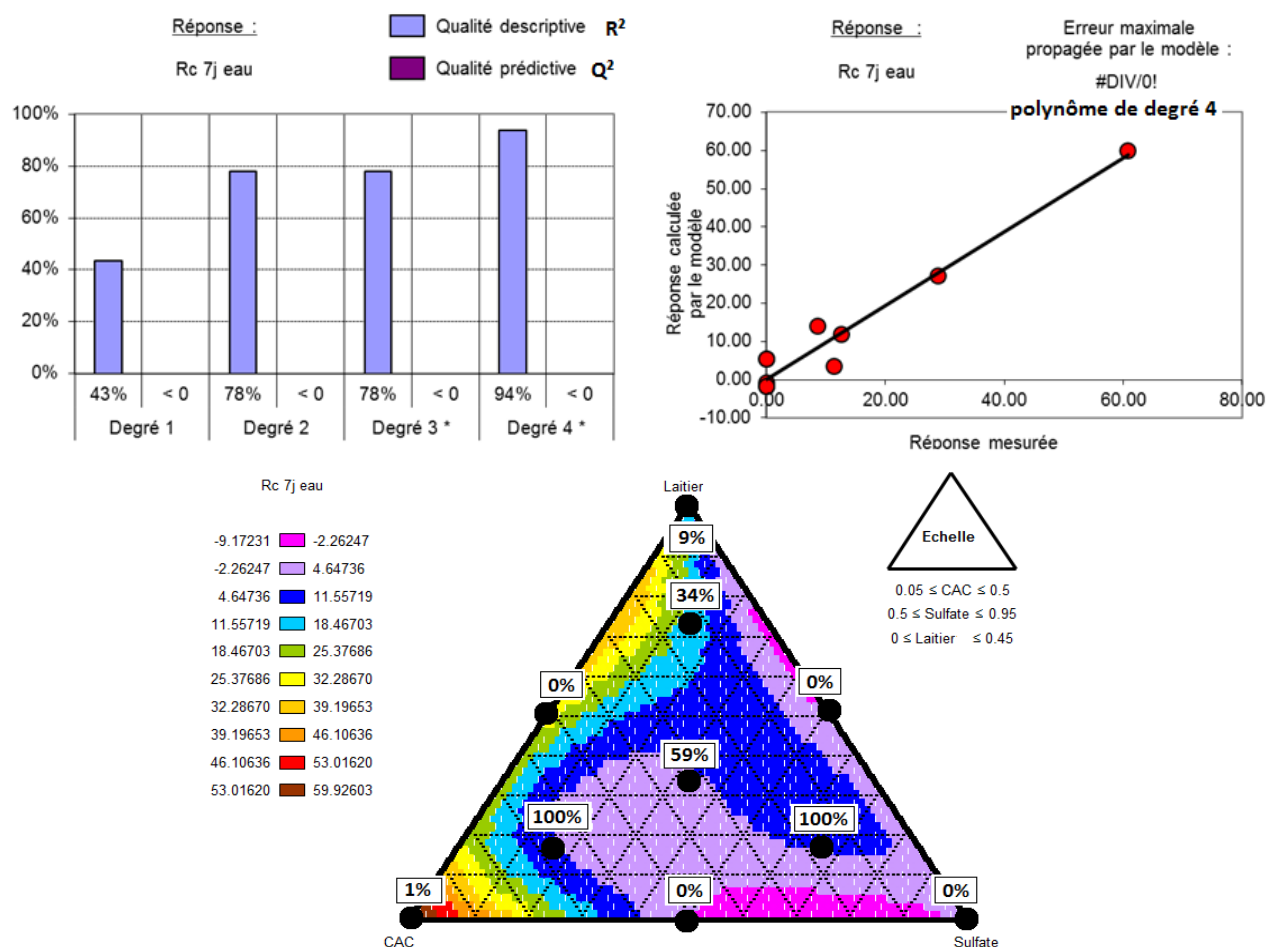


Figure 14 : Evolution des résistances en compression au cours du temps pour une conservation sous **eau**  
– Calcul des indicateurs statistiques  $R^2$  et  $Q^2$  permettant la validation du modèle polynomial –  
Incertitudes entre la valeur mesurée et la valeur calculée

Des interactions entre les différents constituants sont à l'origine des limites de calcul par modèle polynomial. Les incertitudes sont trop élevées et réparties de façon hétérogène dans le plan.

Dans ce travail, le plan d'expérience est utilisé pour restreindre le nombre de systèmes à étudier. L'interprétation se réalise à l'aide d'une simulation réalisée sous Matlab. Le principe consiste à segmenter le ternaire en petits domaines délimités par un nombre fixe de points (3). Sur ce domaine, un polynôme permet d'interpoler précisément les points de mesure (au point de mesure, la valeur modélisée a exactement la valeur mesurée) de proche en proche. Il est alors possible de reconstruire le domaine. Comme un point est utilisé dans plusieurs domaines, la continuité des réponses est ainsi assurée.

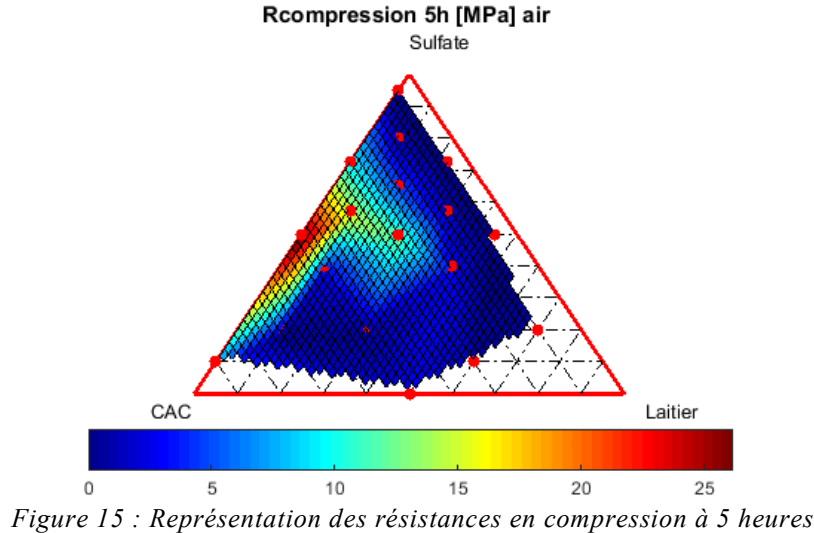
#### 4.1.2. Résistances à court terme en endogène

Les résistances au démoulage sont présentées sur la Figure 15. Quelles que soient les compositions étudiées dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier], le démoulage est réalisable à 5 heures. Les résistances en compression sont comprises entre 0 MPa et 26 MPa.

Les résistances les plus élevées (entre 10 MPa et 26 MPa) sont mesurées pour les systèmes majoritaires en sulfate de calcium, contenant une quantité de laitier inférieure à

10% et une quantité de ciment alumineux supérieure à 27,5 % (domaine dont les résistances en compression ne sont pas représentées en bleu foncé sur la Figure 15). En dehors de ce domaine, les résistances en compression sont comprises entre 0 MPa et 5 MPa.

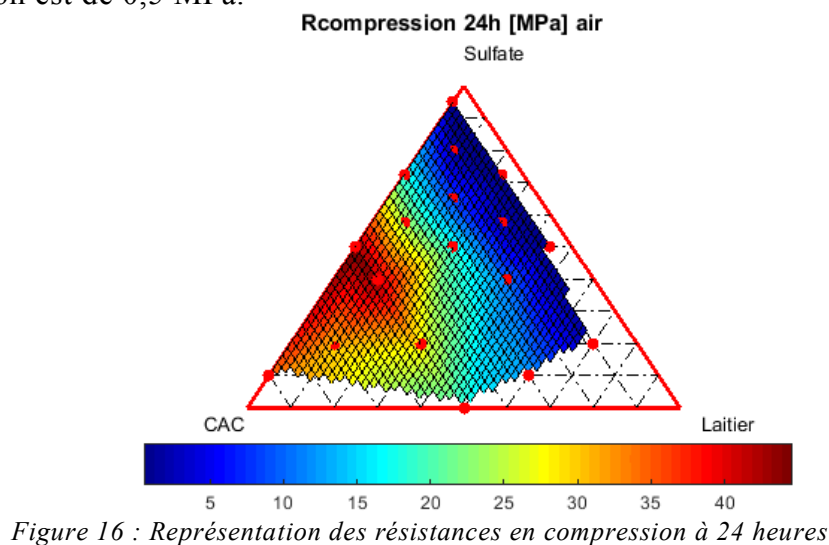
C'est donc le liant ettringitique [Ciment Alumineux – Anhydrite] qui contribue aux résistances initiales.



Les résistances en compression à 24 heures sont présentées sur la Figure 16.

Pour une quantité de ciment alumineux supérieure à 25 %, les résistances sont comprises entre 20 MPa et 45 MPa. Une résistance en compression de 20 MPa est mesurée pour une teneur en ciment égale à 27.5%. La résistance en compression à 24 heures atteint 45 MPa avec la composition de liant [50 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 0 % Laitier].

Pour une quantité de ciment alumineux inférieure à 25%, les résistances mesurées sont inférieures à 10 MPa. Une résistance en compression de 10 MPa est mesurée pour les liants contenant 20% de ciment alumineux. Avec 5 % de ciment alumineux, la résistance en compression est de 0,5 MPa.



Dans tous les cas, c'est le ciment alumineux qui entraine la performance mécanique. Moins il y aura de ciment, plus les résistances seront faibles. Le sulfate de calcium et le laitier n'apportent pas de résistance.

#### 4.1.3. Résistances à 7 jours et 28 jours

Pour la mesure des résistances à 7 jours et 28 jours, les trois modes de conservation des éprouvettes sont différenciés (conservation à l'air, conservation endogène et conservation sous eau).

##### 4.1.3.1. Conservation à l'air

En conservation à l'air, les résistances augmentent entre 24 heures et 7 jours (Figure 17). Comme pour les résistances à 24 heures, deux domaines sont à distinguer. Il s'agit d'une part du domaine où la quantité de ciment alumineux est supérieure à 25 % et d'autre part du domaine où la quantité de ciment alumineux est inférieure à 25 %.

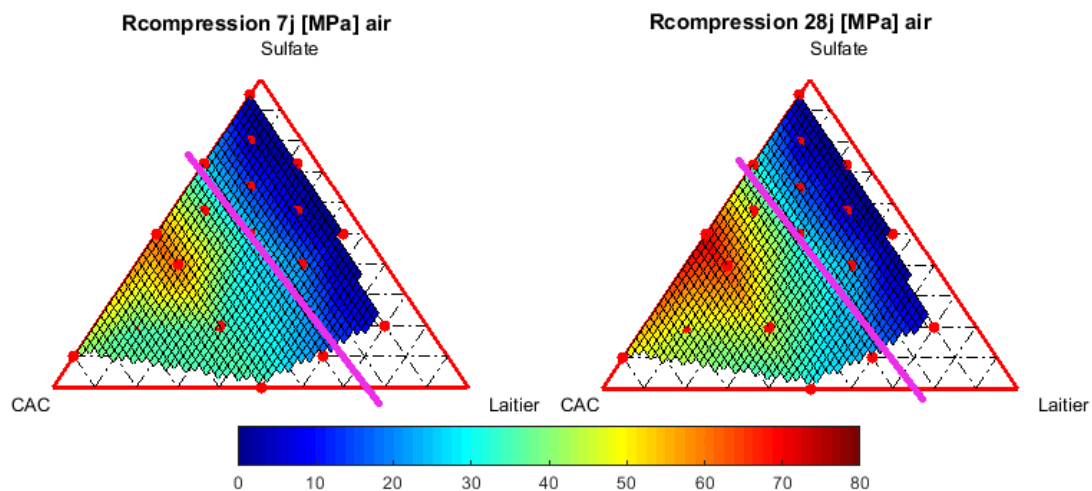


Figure 17 : Représentation des résistances en compression à 7 jours et 28 jours pour une conservation à l'air

Pour les systèmes dont le dosage en ciment alumineux est supérieur à 25 %, les résistances sont comprises entre 30 MPa et 61 MPa. Dans ce domaine, les résistances les moins élevées sont enregistrées avec 27,5 % de Ciment Alumineux et les plus fortes avec [50 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite], c'est-à-dire le liant ettringitique pur.

Pour les systèmes où la quantité de ciment alumineux est inférieure à 25 %, les résistances sont comprises entre 1,2 MPa pour la composition [5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 45 % Laitier] et 21 MPa pour la composition [20 % Ciment Alumineux – 40 % Anhydrite – 40 % Laitier].

Jusqu'à 7 jours de conservation à l'air, la résistance est apportée par le liant ettringitique. En effet, il existe une corrélation entre l'évolution de la résistance en compression et le dosage en Ciment Alumineux dans le système (Figure 18). Ceci est vérifié uniquement lorsque la quantité de sulfate de calcium est au moins égale ou supérieure à la quantité de ciment alumineux.

Entre 7 jours et 28 jours (Figure 17), pour les systèmes contenant plus de 25 % de ciment alumineux, les résistances continuent à augmenter (elles varient entre 35 MPa



pour les systèmes contenant 27,5 % de Ciment Alumineux et 72 MPa pour le liant ettringitique [50 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite]).

Pour une quantité de ciment alumineux inférieure à 25 %, les résistances n'évoluent plus, par conséquent le laitier n'apporte pas de performance mécanique dans cette période.

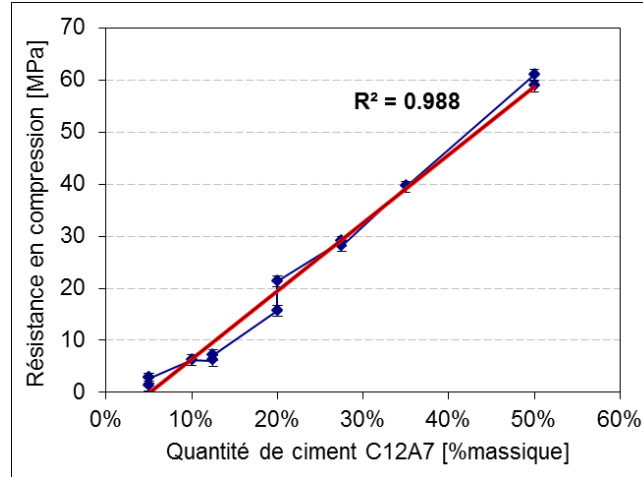


Figure 18 : Corrélation entre la quantité de ciment alumineux et les résistances en compression pour une conservation de 7 jours à l'air

#### 4.1.3.2. Conservation endogène

La Figure 19 présente les résistances en compression mesurées à 7 jours et 28 jours dans le cas d'une conservation endogène.

Contrairement à la conservation à l'air, dès 7 jours, y compris pour les systèmes contenant une quantité de ciment alumineux inférieure à 25 %, en évitant la dessiccation, les résistances évoluent entre 24 heures et 7 jours. C'est par exemple le cas du liant [5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 45 % Laitier] dont la résistance du mortier augmente de 19 MPa en condition endogène entre 24 heures et 7 jours (1,2 MPa mesuré en conservation à l'air et 20 MPa mesurés en conservation endogène à 7 jours).

Après 28 jours d'hydratation, les performances mécaniques augmentent pour les systèmes riches en laitier.



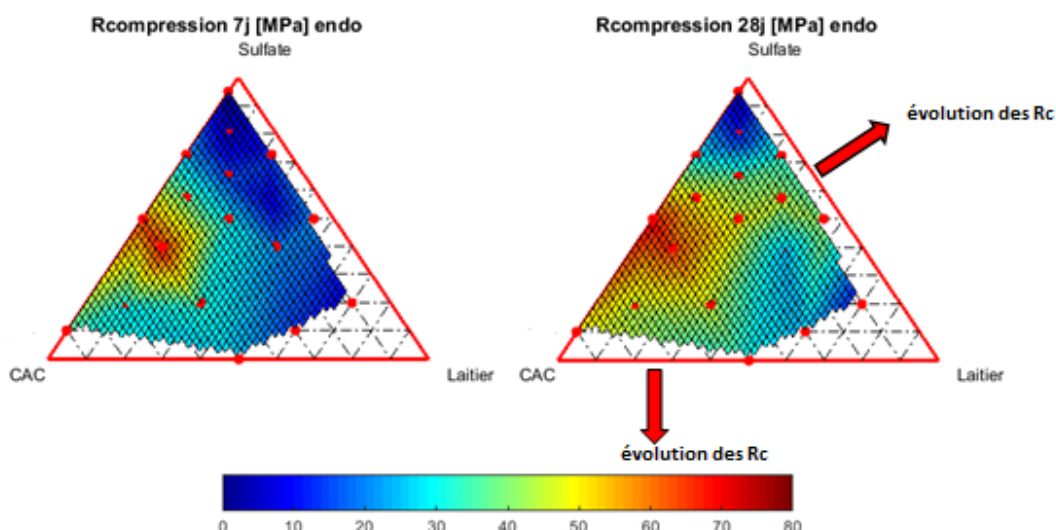


Figure 19 : Représentation des résistances en compression à 7 jours et 28 jours pour une cure **endogène**

Eviter la dessiccation grâce à la conservation endogène permet l'hydratation du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium - Laitier].

#### 4.1.3.3. Conservation sous eau

La Figure 20 présente les résistances en compression mesurées à 7 jours et 28 jours dans le cas d'une conservation sous eau.

Dès 7 jours de conservation sous eau, des fissures apparaissent pour les systèmes contenant plus de 70 % de sulfate de calcium. Le niveau de résistance, pour le reste du système ternaire, est équivalent à celui mesuré dans le cas d'une conservation endogène. Après 28 jours, dans les conditions optimales d'hydratation, le niveau de résistance mesuré est plus élevé qu'en conservation à l'air et endogène. Les résistances évoluent vers les systèmes riches en laitier. C'est notamment le cas du liant [10 % Ciment Alumineux – 20 % Anhydrite – 70 % Laitier] pour lequel 6 MPa ont été mesurés en conservation à l'air et endogène et pour lequel 57 MPa sont mesurés en conservation sous eau.

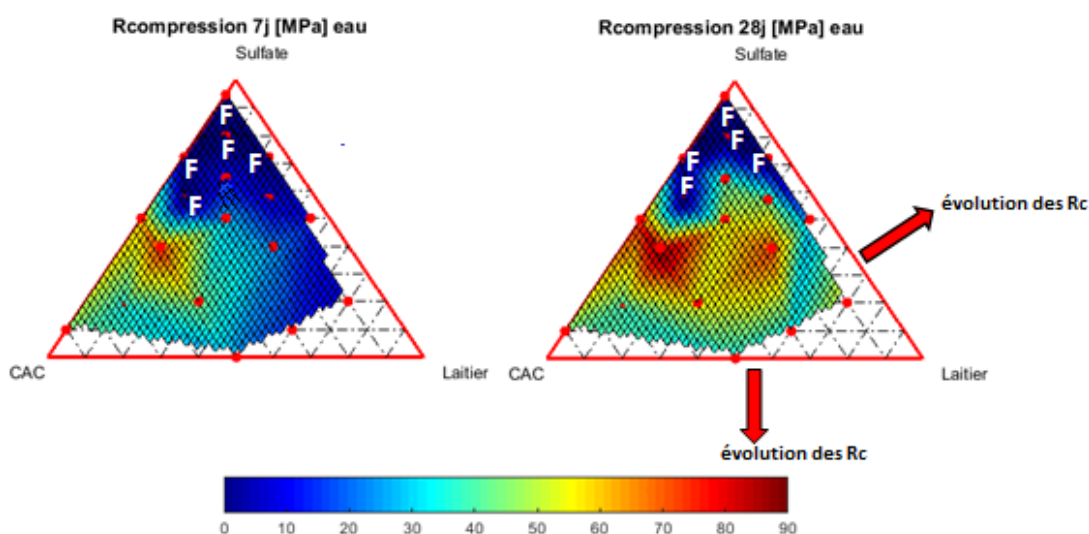


Figure 20 : Représentation des résistances en compression à 7 jours et 28 jours pour une cure sous **eau** (F : fissures)

#### 4.1.4. Influence du laitier dans le système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]

La substitution du laitier par des fillers et l'utilisation d'indicateurs macroscopiques permettent d'identifier l'influence du laitier dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en sulfate de calcium.

Les conservations à l'air et sous eau permettent d'obtenir des comportements mécaniques extrêmes. Dans le premier cas, il semble que seule l'hydratation du liant ettringitique soit observée et dans le second cas, le domaine où les performances mécaniques augmentent, évolue vers les systèmes riches en laitier et sulfate de calcium. La cure en endogène entraîne un comportement similaire à la cure sous eau, en évitant la fissuration des éprouvettes donc l'influence du laitier pour cette cure n'est pas présentée.

##### 4.1.4.1. Substitution du laitier

Afin d'identifier l'impact du laitier dans les systèmes contenant plus de 25 % de ciment, celui-ci est substitué par deux additions supposées inertes et de nature minéralogique différente : un filler calcaire et un filler siliceux.

Le liant étudié est composé de 27,5 % de Ciment Alumineux, 50 % d'anhydrite et 22,5 % de laitier.

Les fillers ont été choisis de manière à ce que leur distribution granulométrique soit semblable à la distribution granulométrique du laitier. La distribution granulométrique des 3 composés est présentée sur la Figure 21.

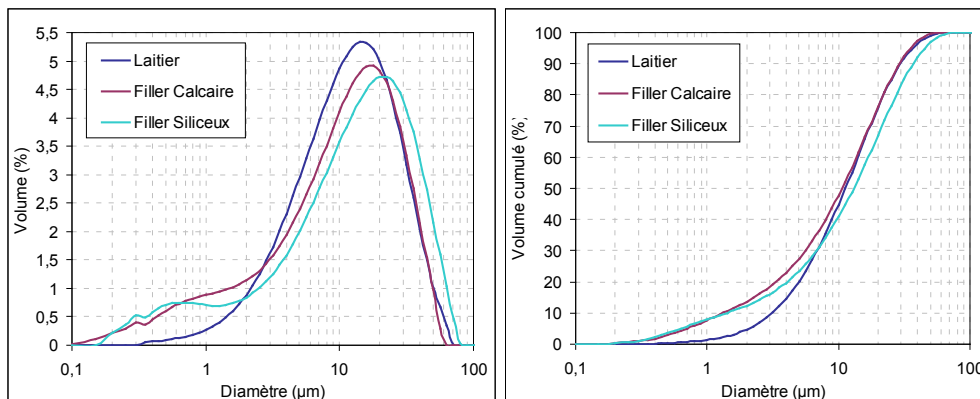


Figure 21 : Distribution granulométrique du laitier, du filler calcaire et du filler siliceux

#### Concernant la conservation à l'air

Les évolutions des résistances en compression à 5 heures, 24 heures, 7 jours et 28 jours pour les systèmes à base de laitier, filler calcaire et filler siliceux conservés à l'air sont présentées sur la Figure 22.

En conservation à l'air, quelle que soit l'échéance, les résistances en compression sont équivalentes ce qui démontre que le laitier se comporte comme un filler.

Dans ce cas, l'augmentation des résistances en compression est pilotée essentiellement par l'hydratation du liant ettringitique.

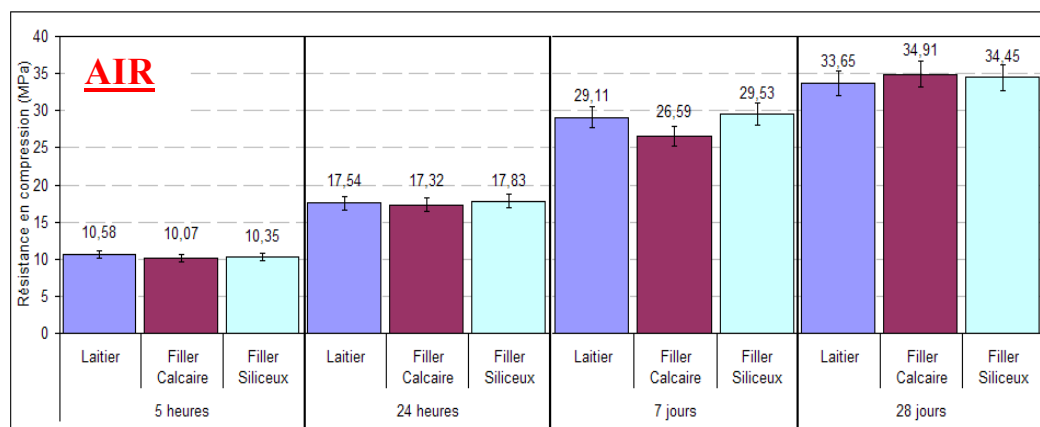


Figure 22 : Evolution des résistances pour des systèmes à base de Laitier, Filler Calcaire et Filler Siliceux pour une conservation à l'air

#### Concernant la conservation sous eau

Sur le liant de composition [27,5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 22,5 % Filler], dès 7 jours des fissures apparaissent alors que le système à base de laitier ne fissure pas.

Les résistances en compression sont plus faibles lorsque le laitier est substitué par un filler.

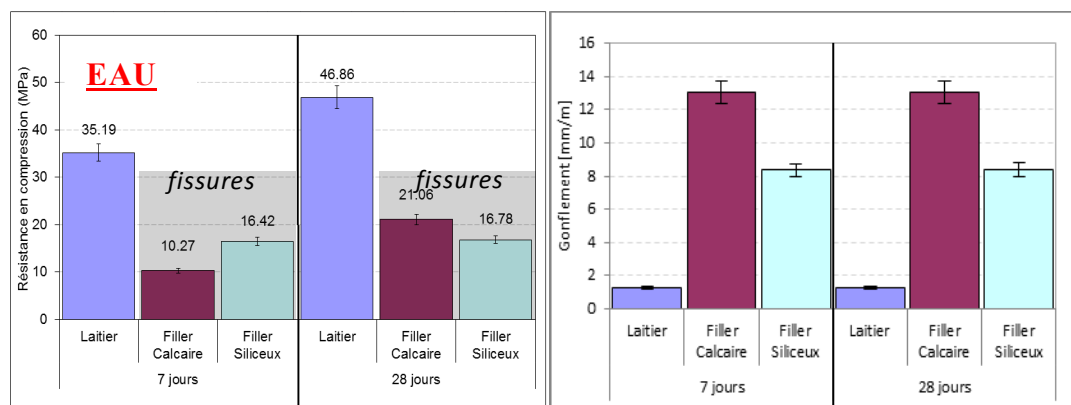


Figure 23 : Evolution des résistances pour des systèmes à base de Laitier, Filler Calcaire et Filler Siliceux pour une conservation sous eau

Dans ce cas, il existe des interactions dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] qui permettent d'éviter la fissuration.

#### 4.1.4.2. Suivi des variations dimensionnelles

Le retrait et le gonflement des éprouvettes de mortier sont mesurés, à l'aide d'un rétractomètre. Toutes les compositions extraites du plan d'expérience réalisé dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en sulfate de calcium sont mesurées au cours de la cure.

Les variations dimensionnelles obtenues après 7 jours de cure sous eau sont présentées sur la Figure 24, une cure sous eau de 7 jours correspond au maximum des variations dimensionnelles observé. Le suivi des variations dimensionnelles en fonction du temps et du mode de conservation (air et eau) sont présentés en annexe 3.

Les photographies des éprouvettes conservées sous eau (Figure 25) illustrent les mesures de variations dimensionnelles.

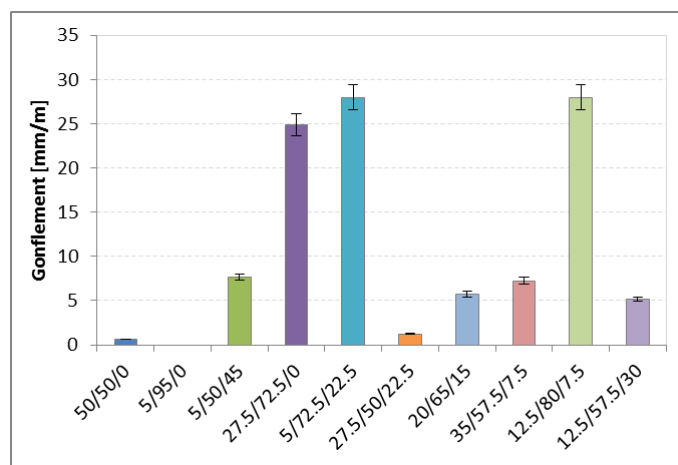


Figure 24 : Mesures de retrait - gonflement pour une cure sous **eau**  
(les différentes compositions en liant ternaire sont symbolisées sous la forme : %<sub>massique</sub> Ciment Alumineux / %<sub>massique</sub> Anhydrite / %<sub>massique</sub> Laitier)

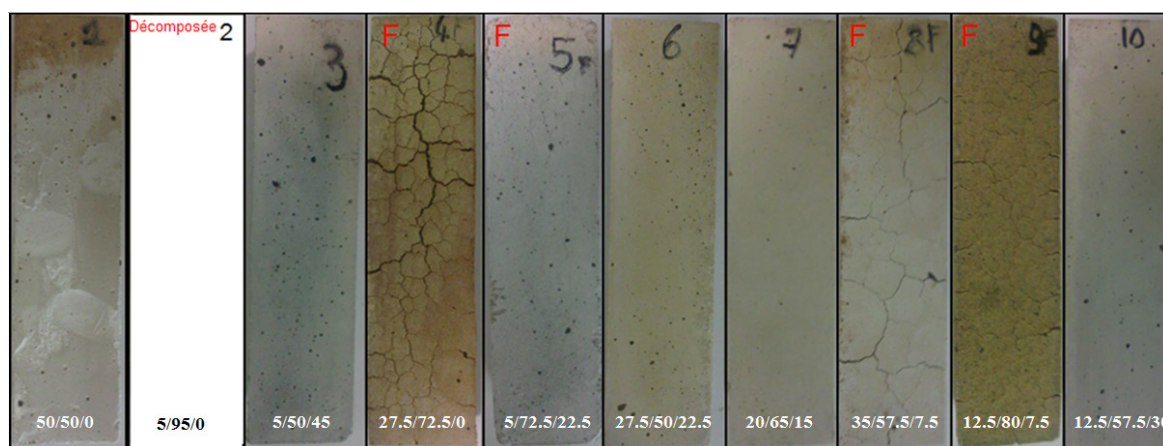


Figure 25 : Photographies des éprouvettes conservées sous **eau**

Le système (5 % ciment alumineux – 95 % d'anhydrite) se décompose dès la mise sous eau et quatre systèmes gonflent jusqu'à provoquer de la fissuration. Par contre, il n'existe pas une valeur de gonflement limite entraînant la fissuration. En effet, comme cela est présenté sur la Figure 26, le système contenant 5 % de ciment alumineux ne fissure pas mais son gonflement est plus important que le système contenant 35 % de ciment alumineux et qui lui, fissure.

Pour le système contenant 5 % de ciment alumineux, le réactif en quantité la plus importante est le laitier, donc les principaux hydrates formés proviennent de la réaction du laitier. Les hydrates du laitier sont l'ettringite, les silicates de calcium hydratés et l'hydroxyde d'aluminium (selon l'équation décrite au paragraphe 4.2.1.3).

Pour le système contenant 35 % de ciment alumineux, c'est l'hydratation du liant ettringitique qui va prédominer sur la réaction du laitier. Ainsi, les hydrates formés sont l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium (selon l'équation décrite au paragraphe 4.2.1.3). Il semblerait alors que les C-S-H provenant de l'hydratation du laitier n'empêchent pas l'expansion des éprouvettes mais empêchent la fissuration.

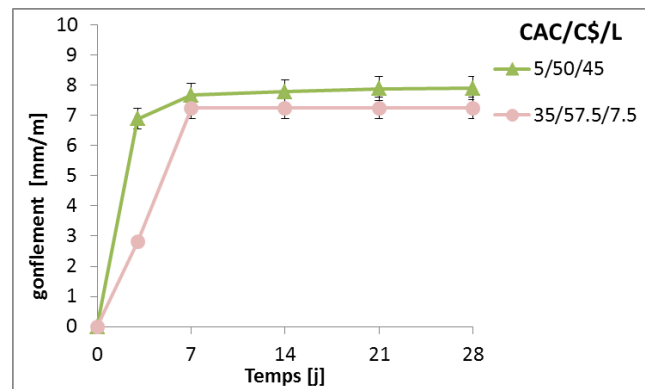


Figure 26 : Suivi du gonflement sous eau

En conclusion, en cure sous eau, c'est l'apport, en quantité non négligeable, de laitier qui permet d'éviter la fissuration. Il semblerait que lors de sa réaction, le laitier consomme les sulfates de calcium en excès dans le système ternaire majoritaire en sulfate de calcium et permet alors la formulation de liants très minoritaires en ciment alumineux.

#### 4.1.5. Conclusion

Un comparatif des différents modes de conservation est présenté sur la Figure 27. Après 7 jours d'hydratation, quel que soit le mode de conservation, le niveau de résistance est équivalent, à l'exception des systèmes pauvres en ciment alumineux (systèmes contenant 5 % de Ciment Alumineux) où le fait d'éviter la dessiccation permet aux résistances de se développer.

Pour ces systèmes pauvres en ciment alumineux, c'est l'activation du laitier qui permet le gain de résistance. C'est notamment le cas du liant [5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 45 % Laitier] dont la résistance du mortier augmente de 19 MPa en conservation endogène et de 11 MPa en conservation sous eau (1,2 MPa mesuré en conservation à l'air).

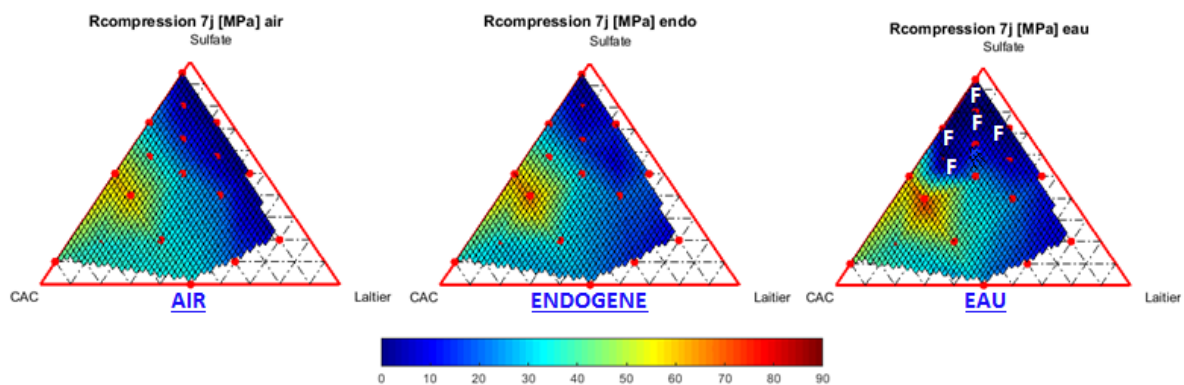


Figure 27 : Représentation des résistances à 7 jours en fonction du mode de conservation

Entre 7 jours et 28 jours, l'évolution des résistances est fortement influencée par la présence d'eau dans le milieu (Figure 28).

Contrairement à la conservation à l'air où le maximum des résistances mécaniques se mesure pour les systèmes contenant plus de 30 % de ciment alumineux, les résistances tendent à se développer vers des systèmes riches en (Sulfate de Calcium + Laitier) pour les conservations endogène et sous eau.



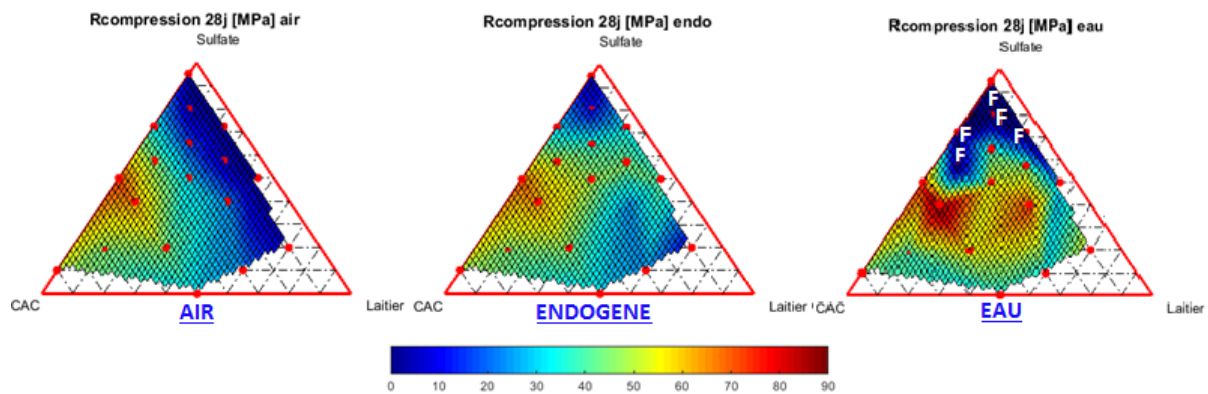


Figure 28 : Représentation des résistances à 28 jours en fonction du mode de conservation

Afin d'évaluer l'impact du ciment alumineux dans le système ternaire, celui-ci a été substitué par un filler inerte de granulométrie similaire. Les performances mécaniques ne sont pas présentées car le mortier n'a pas durci. Le ciment alumineux permet donc d'apporter le durcissement et les résistances à 5 heures. En condition de séchage, les performances mécaniques sont apportées uniquement par le ciment. Cela est également le cas pour les performances mécaniques mesurées jusqu'à 24 heures de cure endogène.

Après 24 heures, pour activer le laitier dans le système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier], il est nécessaire d'avoir de l'eau libre et mobilisable dans le milieu. Il semblerait que la réaction du laitier entraîne la consommation du sulfate de calcium. Cependant, dans les conditions optimales d'hydratation, un excès d'anhydrite par rapport au laitier entraîne la fissuration du mortier.

## 4.2. Description de l'hydratation du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]

### 4.2.1. Description du protocole de suivi d'hydratation et choix des compositions

Le suivi de l'hydratation est réalisé sur des micro-éprouvettes de pâte pure (eau/liant = 0.36) sur lesquelles sont effectués des arrêts d'hydratation (stoppage à l'acétone) à 5 heures, 24 heures, 3 jours, 7 jours et 28 jours. L'influence du mode de conservation sur l'hydratation est étudiée dans deux cas : conservation à l'air et conservation sous eau.

#### 4.2.1.1. Suivi de l'hydratation par évaluation de l'eau liée

Le suivi d'hydratation est réalisé par analyse thermogravimétrique afin de quantifier l'eau liée. Les produits d'hydratation formés qui sont soumis à de hautes températures se décomposent et libèrent leur eau de constitution. La mesure de la perte de masse permet d'évaluer la part d'eau ayant réagi avec le liant (eau liée ou eau non évaporable). L'évolution de la perte de masse entre 30°C et 450°C correspond à la quantité d'eau liée du liant hydraté et indique l'évolution du taux d'hydratation.

L'appareillage utilisé est de type Netzsch STA 449 F3 Jupiter et est constitué d'une microbalance avec une précision de 1 %.

#### 4.2.1.2. Choix des compositions

Pour émettre des hypothèses de scénario d'hydratation, les compositions sont constituées majoritairement de sulfate de calcium afin de se placer dans le contexte de la thèse. Le dosage en anhydrite est donc fixé à 50 %, et le choix des compositions à étudier est réalisé en fonction des performances mécaniques mesurées à 7 jours et 28 jours et est représenté sur la Figure 29.

A 7 jours, l'évolution est proportionnelle au dosage en ciment alumineux. A 28 jours, trois zones se distinguent :

- la zone I : systèmes majoritaires en laitier par rapport à la quantité de ciment alumineux
- pour la zone II, le dosage en laitier varie entre 23 % et 33 % et le dosage en ciment alumineux varie entre 17 % et 27 %. Il n'y a pas d'évolution des résistances.
- la zone III correspond aux systèmes minoritaires en laitier. Les résistances mécaniques augmentent en fonction de la quantité de ciment alumineux.

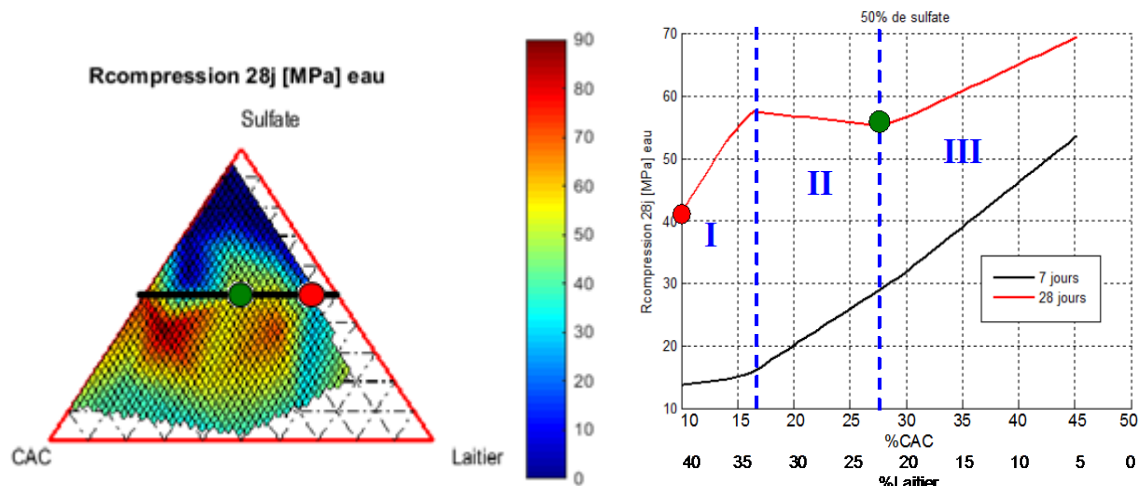


Figure 29 : Influence de la teneur en CAC et en Laitier dans les systèmes à taux de sulfate constant ( $CS = 50\%$ ) conservés 7 jours et 28 jours sous eau

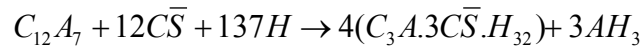
Le suivi d'hydratation est réalisé sur une composition de liant ternaire située dans la zone I majoritaire en laitier : 45% et minoritaire en ciment alumineux : 5% et sur une composition de liant ternaire située à la rupture entre la zone II et la zone III constituée de 22,5% de laitier et 27,5% de ciment alumineux.

Ces deux compositions sont extraites du plan d'expérience, ainsi, les performances mesurées sont des valeurs « vraies » c'est-à-dire sans autre incertitude que celle liée à la fabrication et aux mesures.

Sur les deux liants de compositions 27,5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 22,5 % Laitier ● et 5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 45 % Laitier ●, les résistances en compression ainsi que l'eau liée sont suivies en fonction du temps.

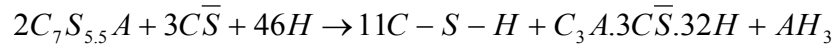
#### 4.2.1.3. Equations d'hydratation intervenant dans le système ternaire

La réaction d'hydratation du liant ettringitique se passe entre la phase  $C_{12}A_7$  du ciment alumineux et la phase  $C\bar{S}$  de l'anhydrite. Les produits d'hydratation formés sont l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium selon l'Équation 1.



Équation 1

L'activation sulfatique du laitier est la réaction entre le  $C_7S_{5.5}A$  (phase représentant le laitier) et la phase  $C\bar{S}$ . Les produits formés sont l'ettringite, l'hydroxyde d'aluminium et le silicate de calcium [6] (Équation 2).



Équation 2

#### 4.2.1. Suivi d'hydratation de la composition de liant [5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 45 % Laitier]

Le système étudié est minoritaire en ciment alumineux : [5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 45 % Laitier]. La résistance à jeune âge étant apportée par le liant ettringitique, le matériau hydraté peut être moins bien structuré du fait de la faible quantité de ciment alumineux et donc lorsque la totalité du ciment alumineux aura réagi, il sera plus sensible à la dessiccation.

L'évolution de l'eau liée et l'évolution des résistances en compression en fonction du temps sont présentées pour une conservation à l'air et sous eau sur la Figure 30.

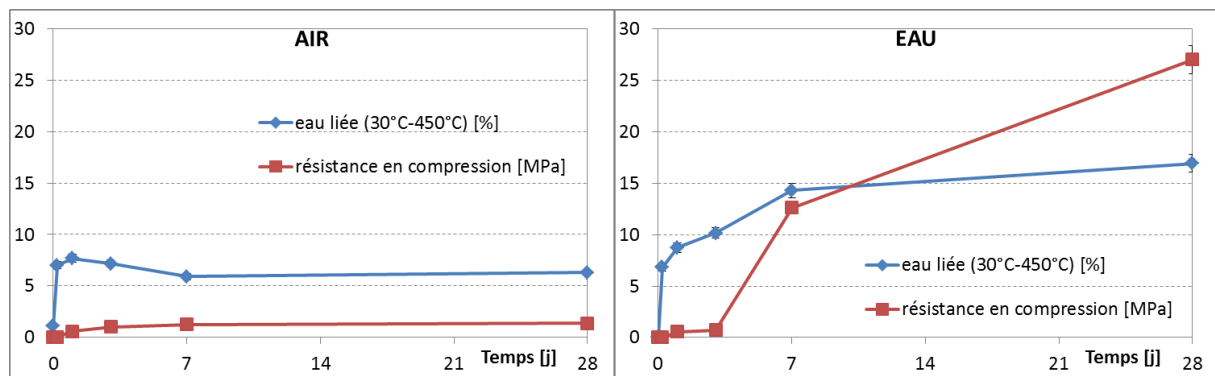


Figure 30 : Résistances en compression et eau liée entre 30°C et 450°C en fonction du temps pour les deux modes de conservation

#### Concernant l'évolution de l'eau liée :

L'évolution de l'eau liée jusqu'à 24 heures est la même pour les éprouvettes conservées à l'air ou sous eau.

Après 24 heures, en conservation à l'air, l'eau liée diminue jusqu'à 7 jours, de 7 % à 5 % et n'évolue plus jusqu'à 28 jours. Cela explique que les résistances en compression stagnent entre 3 jours et 28 jours.

La diminution de l'eau liée peut s'expliquer par la carbonatation des ettringites. En effet, d'après l'Équation 3, la carbonatation des ettringites entraîne une diminution de la quantité d'eau liée puisqu'il n'y a plus 32 molécules d'eau provenant de l'ettringite mais 9 molécules d'eau liées au gypse et à la gibbsite. Ainsi, l'évolution au cours du temps de la perte de masse entre 600°C et 800°C, correspondant à la calcite, et qui est présentée sur les Figure 31 et Figure 32, est utilisée pour quantifier l'évolution du taux de



carbonatation des ettringites dans le système [5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 45 % Laitier].



Équation 3

La perte de masse entre 600°C et 800°C augmente en fonction du temps d'hydratation du système (Figure 31 et Figure 32), ce qui confirme l'hypothèse de carbonatation des ettringites. A 5 heures, la perte de masse mesurée est égale à 0,42 %, et évolue jusqu'à atteindre 1,31 % à 28 jours, cette perte de masse est associée à la formation de calcite.

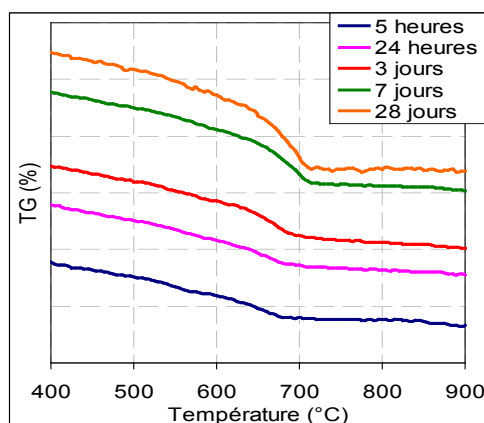


Figure 31 : Evolution de la carbonatation des ettringites par analyse thermogravimétrique

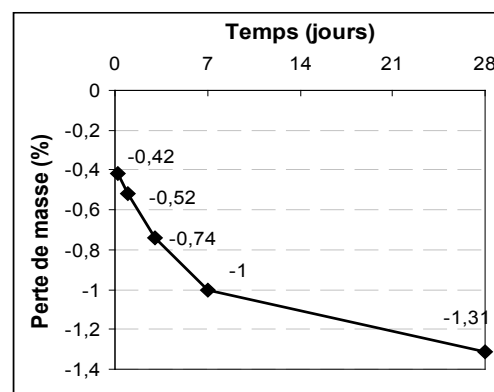


Figure 32 : Perte de masse mesurée entre 600°C et 800°C

En conservation sous eau, la quantité d'eau liée augmente jusqu'à 7 jours (elle passe de 6 % à 5 heures à 13 % à 7 jours) et elle continue d'augmenter plus lentement jusqu'à 28 jours (gain de 2 %). L'évolution de l'eau liée suit la même évolution que les résistances en compression.

### Concernant l'évolution des résistances en compression :

Jusqu'à 3 jours, que ce soit en conservation à l'air ou en conservation sous eau, les résistances mécaniques mesurées sont équivalentes. Après 3 jours, l'évolution des résistances en compression diverge en fonction des deux modes de conservation.

En conservation à l'air, les résistances mesurées stagnent après 3 jours, alors qu'en conservation sous eau, les résistances augmentent avec un gain de 12 MPa entre 3 jours et 7 jours, et un gain de résistance de 15 MPa entre 7 jours et 28 jours pour atteindre 28 MPa. Compte tenu du faible dosage en ciment alumineux, la courbe d'évolution des résistances en compression montre qu'à partir de 3 jours, s'il y a de l'eau libre, le laitier s'hydrate.

#### 4.2.2. Suivi d'hydratation de la composition de liant [27,5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 22,5 % Laitier]

La Figure 33 présente l'évolution de l'eau liée et des résistances en compression pour le système [27,5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 22,5 % Laitier] en fonction du temps pour les deux modes de conservation : conservation à l'air et conservation sous eau.

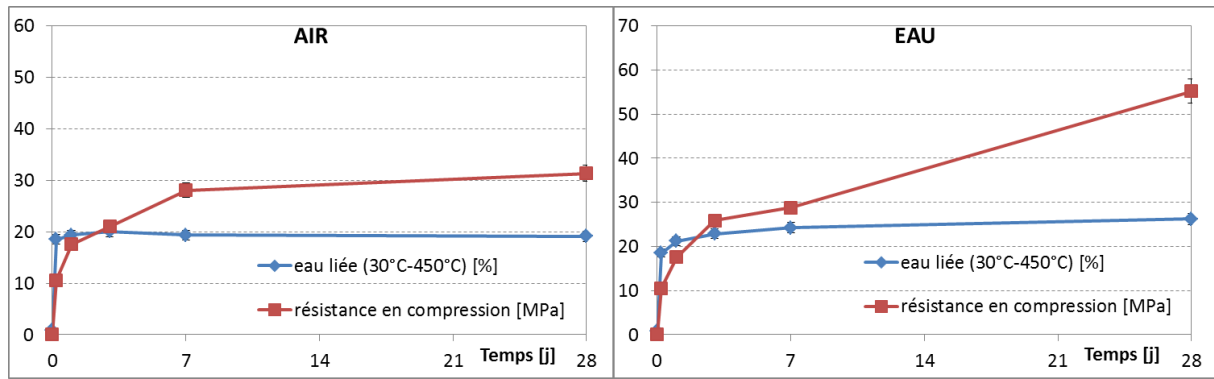


Figure 33 : Résistances en compression et eau liée entre 30°C et 450°C en fonction du temps pour les deux modes de conservation

#### Concernant l'évolution de l'eau liée :

En conservation à l'air, la quantité d'eau liée évolue peu : de 17,4 % à 18,9 % entre 5 heures et 3 jours. Après 3 jours, la quantité d'eau liée diminue : de 18,9 % à 18,2 % et n'évolue plus jusqu'à 28 jours. Ce faible changement d'eau liée est à relier à la carbonatation du système.

En conservation sous eau, la quantité d'eau liée augmente entre 5 heures et 7 jours : de 17,4 % à 23 %. Après 7 jours, l'eau liée continue d'augmenter mais plus faiblement : entre 7 jours et 28 jours, l'augmentation est de 1,8 %. Le mécanisme d'hydratation semble différent.

En effet, les équations d'hydratation du ciment alumineux avec le sulfate de calcium et du laitier avec le sulfate de calcium montrent que dans les deux réactions, l'ettringite et la gibbsite (ainsi que les silicates de calcium hydratés dans le cas de l'hydratation du laitier) sont les produits formés lors de l'hydratation du système. Cependant, la réaction du laitier avec le sulfate de calcium produit quatre fois moins d'ettringite, donc la quantité d'eau liée résultant de l'activation du laitier est plus faible que la quantité d'eau liée résultant de l'hydratation du liant ettringitique.

#### Concernant l'évolution des résistances en compression :

En conservation à l'air, la caractérisation intrinsèque du liant par évaluation des performances mécaniques et la substitution du laitier par un filler ont montré que seul le liant ettringitique s'hydratait. Ainsi, l'augmentation de l'eau liée peut être reliée à l'augmentation des performances mécaniques due à la réaction du liant ettringitique.

En conservation sous eau, la résistance en compression est à mettre en relation avec l'eau liée. Comme l'évolution de l'eau liée est plus faible entre 7 jours et 28 jours qu'entre 5 heures et 7 jours, c'est probablement l'hydratation du laitier qui produit le gain de résistance.

### 4.2.3. Conclusion

Il existe une relation entre les performances mécaniques et le degré d'hydratation.

L'évolution des résistances mécaniques en fonction de l'eau liée mesurées au cours du temps pour des pâtes pures conservées à l'air est présentée sur la Figure 34.

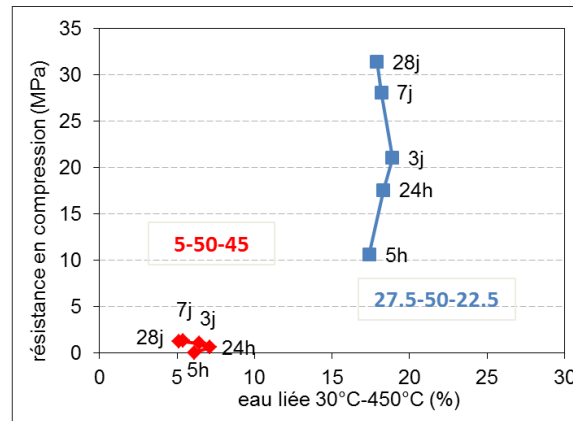


Figure 34 : Evolution en fonction du temps des résistances en compression et de l'eau liée pour les compositions 5% Ciment Alumineux -50%Anhydrite-45%Laitier et 27.5% Ciment Alumineux - 50%Anhydrite-22.5%Laitier conservées à l'air

Pour un liant ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] donné, la quantité d'eau liée mesurée sur les pâtes pures conservées à l'air évolue peu entre le démoulage à 5 heures et 28 jours et ce, quel que soit le dosage en ciment alumineux étudié. L'augmentation des résistances mécaniques entre 5 heures et 3 jours est à attribuer à l'hydratation du liant ettringitique. Entre 7 jours et 28 jours, l'augmentation des résistances mécaniques est très faible.

L'évolution des résistances mécaniques en fonction de l'eau liée mesurées au cours du temps pour des pâtes pures conservées sous eau est présentée sur la Figure 35.

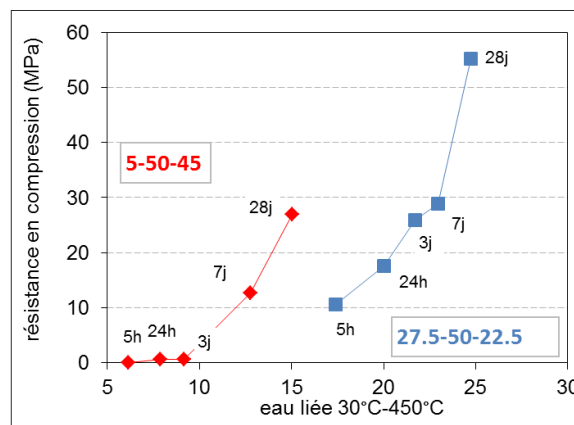


Figure 35 : Evolution en fonction du temps des résistances en compression et de l'eau liée pour les compositions 5% Ciment Alumineux -50%Anhydrite-45%Laitier et 27.5% Ciment Alumineux - 50%Anhydrite-22.5%Laitier conservées sous eau

Deux mécanismes d'hydratation sont mis en évidence et se traduisent par un changement de pente

- la réaction d'hydratation du liant ettringitique
  - jusqu'à 3 jours pour la composition 5% Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 45 % Laitier
  - jusqu'à 7 jours pour la composition 27,5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 22,5 % Laitier

Le liant ettringitique consomme les sulfates de calcium tant qu'il reste du ciment alumineux pour former majoritairement de l'ettringite.

- la réaction d'activation du laitier

- à partir de 3 jours pour la composition 5% Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 45 % Laitier
- à partir de 7 jours pour la composition 27,5 % Ciment Alumineux – 50 % Anhydrite – 22,5 % Laitier

Si le laitier s'hydrate avant 7 jours, son hydratation est masquée par l'hydratation du liant ettringitique.

## 5 Conclusion

Evaluer les performances mécaniques du liant ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] en fonction de différents modes de conservation met en évidence l'importance d'avoir de l'eau libre et mobilisable pour permettre l'hydratation des systèmes riches en (sulfate de calcium + laitier) qui démarre au plus tôt à partir de 3 jours.

- En condition de dessiccation, c'est le liant ettringitique qui pilote le développement des résistances mécaniques. La substitution du laitier par un filler prouve que le laitier se comporte comme un inerte et la substitution du ciment alumineux par un filler prouve que c'est le ciment alumineux qui apporte la prise et les performances mécaniques.
- En conservant les mortiers en condition endogène ou dans les conditions optimales d'hydratation (conservation sous eau), les performances mécaniques augmentent par l'hydratation du laitier (Figure 36) et entraîne un agrandissement du domaine de formulation dans le ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] comparativement à celui défini dans le ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Ciment Portland] (Figure 37). Les suivis de variations dimensionnelles ont mis en avant qu'à gonflement équivalent, c'est la présence de laitier, en quantité suffisante par rapport au sulfate de calcium, qui empêche la fissuration des éprouvettes. Cela est dû à la consommation des sulfates de calcium lors de la réaction d'hydratation du laitier.

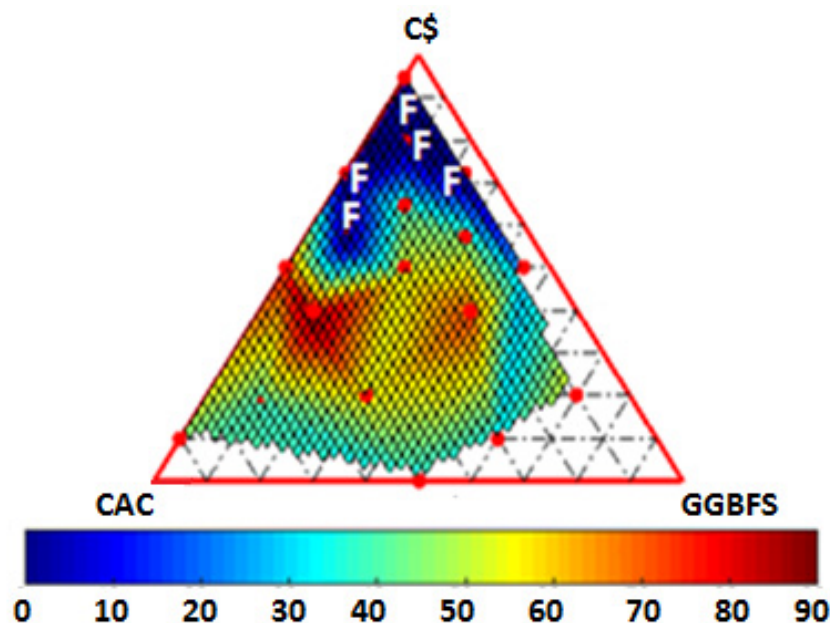


Figure 36 : Résistance en compression à 28 jours pour une cure sous eau

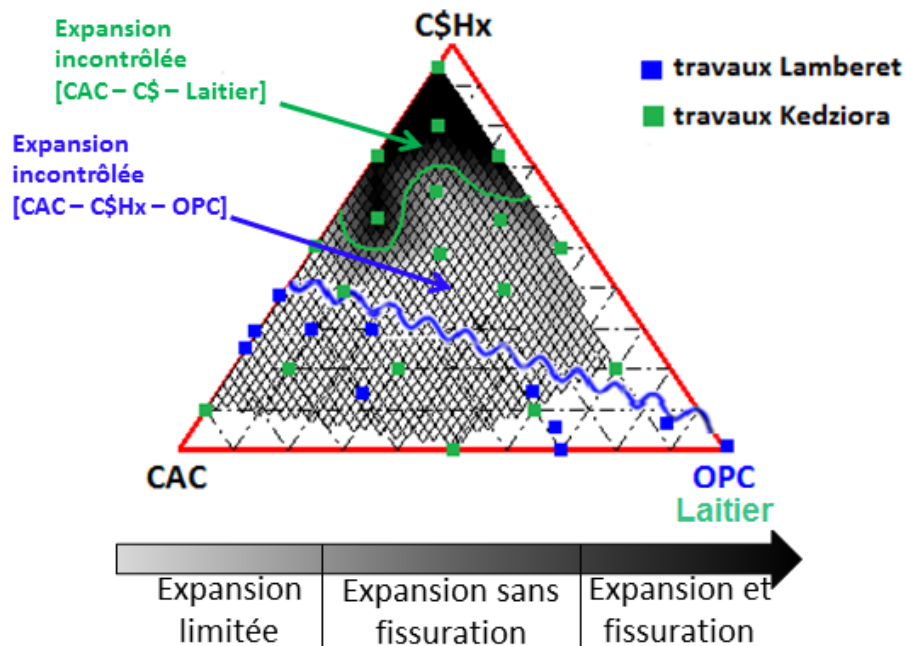


Figure 37 : Domaine de fissuration - Diagramme ternaire [CAC-C\$-Laitier] vs [CAC-C\$Hx-OPC]

Pour ce mode de conservation, c'est-à-dire, en présence d'eau libre et mobilisable, le scénario d'hydratation du liant ternaire semble se dessiner selon deux cinétiques : dans un premier temps, l'eau présente permet la réaction du liant ettringitique, dans un second temps, c'est le laitier qui s'hydrate. Cependant, cette réaction est lente et n'intervient que si la totalité du ciment alumineux a réagi.

Ainsi, ce premier chapitre positionnant le contexte de l'étude permet d'introduire les différentes problématiques auxquelles il faudra faire face :

- L'eau doit être libre et mobilisable pour permettre la réaction du laitier.
- La réaction du laitier entraîne l'augmentation des performances mécaniques et de l'eau liée mais uniquement après la réaction du liant ettringitique. Les cinétiques d'hydratation sont différentes.
- Un excès d'anhydrite résiduelle peut être à l'origine de l'expansion incontrôlée sous eau.

L'objectif du prochain chapitre est donc la recherche d'une stratégie pour activer le laitier en condition de dessiccation et permettre également sa réaction sous eau dans des temps plus courts.

## Références bibliographiques

- [1]  
AMATHIEU L., VALDELIEVRE B., Calcium aluminate cement: a versatile binder for various applications in the dry mortar industry. Proceedings of the 2004 International Dry Mortar Production & Application Techniques Seminar, Beijing, (2004), 63-70
- [2]  
AMATHIEU L., BIER TH.A., SCRIVENER K.L., Mechanisms of set acceleration of Portland cement through CAC addition. In: Calcium Aluminate Cements 2001. Proceedings of the Int. Conf. on Calcium Aluminate Cement, Edinburgh, (2001), 303
- [3]  
GU P., BEAUDOIN J.J., A conduction calorimetric study of early hydration of ordinary Portland cement high alumina cement pastes. Journal of Materials Science (1997), 32, 3875-3881
- [4]  
LAMBERET S., Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate, Thèse EPFL (2005)
- [5]  
LI G., LE BESCOP P., BOURNAZEL J.P., Caractéristiques de l'ettringite dans l'expansion sulfatique : effets stérique et morphologie, Proceedings of the international RILEM conference, edited by J.P. Bournazl and Y. Malier, ISBN 2-912143-04-7, (1996) 77-97
- [6]  
DAIMON M., Mécanisme et cinétique de l'hydratation du ciment au laitier. Proceedings of the 7<sup>e</sup> international conference on the chemistry of cement, Paris, (1980)
- [7]  
BAKHAREV T., SANJAYAN J.G., CHENG Y.B., Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete Cement and concrete research 29 (1999) 1619-1625
- [8]  
DRON R., Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline. Rapport de recherche n°38. Ministère de l'équipement, Laboratoire des ponts et chaussées (1974)
- [9]  
MURAT M., FOUCAULT, Sulfates de calcium et matériaux dérivés Colloques internationaux de la R.I.L.E.M. (1977)

---

## Chapitre II

# Additivition et conséquences sur les composants du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]

# 1 Introduction

Les travaux réalisés sur la caractérisation intrinsèque du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] ont mis en évidence la réactivité du laitier selon le mode de conservation. En condition de dessiccation, le laitier se comporte comme un filler inerte alors qu'en conservation eau ou endogène, le laitier réagit : il contribue à l'apport des performances mécaniques et présente l'avantage de limiter l'expansion.

Dans le but de formuler une composition ternaire qui trouve un champ d'applications suffisamment large, il est donc nécessaire de déterminer une solution qui permet au laitier de s'activer lorsque les conditions de dessiccation sont rencontrées. Les champs de recherche sont multiples ; il peut s'agir de maintenir l'eau suffisamment longtemps ou il peut s'agir de trouver un activateur qui accélère la dissolution du laitier. C'est la deuxième orientation qui fait l'objet de ce chapitre.

Le laitier de haut fourneau est un ajout à hydraulité latente dont la qualité de production est fiable. Sa réactivité toutefois plus faible qu'un ciment nécessite généralement dans son utilisation une additivation adéquate pour assurer le développement de son pouvoir hydraulique dans des temps satisfaisants.

La première partie de ce chapitre concerne l'étude de l'état de l'art sur les mécanismes d'activation du laitier en fonction du pH.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la réalisation d'une étude applicative afin de faire un possible choix parmi les activateurs évalués.

La dernière partie s'intéresse à l'impact de l'additivation choisie sur les autres constituants du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] à savoir, le sulfate de calcium et le ciment alumineux, d'un point de vue bibliographique et a pour but d'identifier les hydrates susceptibles d'être formés. L'évaluation de son impact sur le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] fait l'objet du chapitre 4 car les cinétiques de réactions d'hydratation du liant ettringitique et du laitier sont différentes.

## 2 Etat de l'art – Hydratation du laitier de haut fourneau

Le laitier vitrifié n'a pas de propriété hydraulique s'il est en contact avec l'eau du fait de la formation d'une couche acide peu pénétrable à la surface du grain. Cette couche inhibe la pénétration de l'eau au sein du grain et empêche ainsi la dissolution des ions et l'hydratation. En présence d'eau alcalinisée, le laitier vitrifié peut faire prise. Il s'agit alors d'une activation par :

- les alcalis caustiques ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,...)
- les sels non siliceux ( $\text{R}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{SO}_4$ ,...)
- les sels siliceux ( $\text{R}_2\text{O}_m$ )  $\text{SiO}_2$ . (où R représente Na, K et Li) [Zeghichi] [1].

Le processus d'activation est influencé par la composition chimique du laitier, l'activant utilisé et la phase vitreuse (teneur en verre). Les activateurs ne sont pas de simples catalyseurs permettant le déroulement des réactions, mais également des réactifs entrant dans les réactions de la formulation des hydrates (Voinovitch et Dron, 1976, d'après Zeghichi [1]). Ils ont comme rôle :

- d'accélérer la solubilité des composants du laitier
- de favoriser la formation de quelques hydrates



- de favoriser la formation du réseau de la structure des hydrates (**Runzhang, 1988, d'après Zeghichi [1]**).

## 2.1. Mécanismes d'attaque des verres et des laitiers

Le laitier vitrifié, comme tout verre silico-alumino-calcique, peut se dissoudre lorsqu'il est mis en présence d'une solution aqueuse, qu'elle soit acide, neutre ou basique. Cependant, les scénarios de dissolution et par conséquent les cinétiques de dissolution sont fortement influencés par le pH de la solution d'attaque.

Pour un pH inférieur à 10, l'hydrolyse prédominera alors que pour un pH supérieur à 10, ce sera l'hydroxylation.

### 2.1.1. Attaque des verres en milieu acide ou faiblement basique

En cas d'hydrolyse, il se produit une désalcalinisation s'accompagnant de la formation d'un gel de silice hydratée en surface du verre ou des grains de laitier.

Le mécanisme de dégradation du verre par une solution acide se traduit par l'échange d'ions entre la solution aqueuse et la surface du verre, c'est la désalcalinisation de la surface [2]. La Figure 38 illustre ce mécanisme dans le cas de l'attaque du verre par une solution d'acide chlorhydrique (HCl). Lorsque les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  passent en solution, le proton du groupe silanol  $\text{SiOH}$  échange son site de surface avec celui d'un ion alcalin de l'intérieur : il diffuse dans le verre. La cinétique est donc contrôlée par l'interdiffusion entre le cation alcalin du verre et le proton. Il semble qu'à basse température, le cation qui diffuse dans le verre est l'ion hydronium. Les études portant sur la diffusion des éléments hydrogène et sodium dans les couches superficielles du verre sodocalcique hydraté montrent qu'un atome de sodium est remplacé par trois atomes d'hydrogène selon l'Équation 4 et que la cinétique dépend de la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ). De plus, quelle que soit la valeur du pH la vitesse d'attaque et la solubilité du verre restent constantes [3].

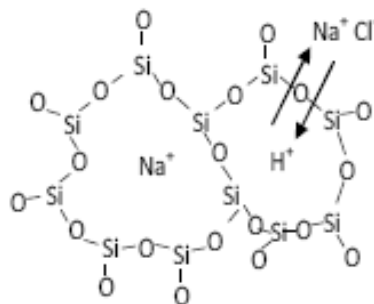
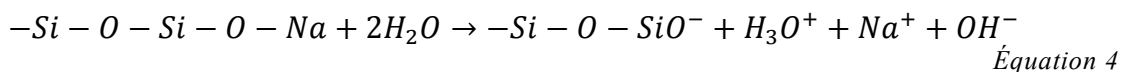


Figure 38 : Mécanisme de dégradation du verre en milieu acide : désalcalinisation du verre [8]

Un grand nombre d'études traitant de l'attaque du verre par des acides ont été réalisées. **Lohbauer [4]**, dans le cas des recherches sur les ciments de verre ionomères, a montré que les verres ionomères peuvent être attaqués par des acides afin de créer un ciment. En effet, les cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  provenant du réseau vitreux attaqué par un acide polycarboxylique permettent la formation d'un gel de silice hydratée en surface du verre qui peut être représenté selon un modèle à trois couches : le verre sain, la couche restructurée (ou gel de silice hydratée) et la zone intermédiaire entre ces deux couches

(Munier [5] d'après Bunker et al. 1983) (Figure 39). Cette couche a une influence sur le processus d'altération du verre mais selon la composition du verre et les caractéristiques de la solution altérante, son rôle peut être protecteur ou non.

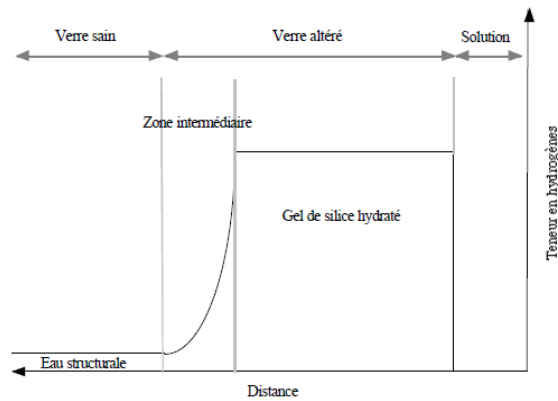
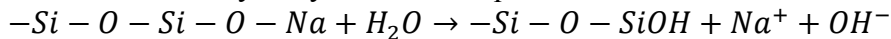


Figure 39 : Modèle de structure de verre lors d'une altération en phase aqueuse et en régime stationnaire [5]

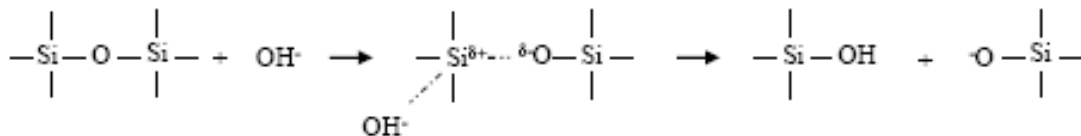
La diffusion des espèces chimiques est le mécanisme régissant la corrosion du verre en solution neutre. Sous l'effet de la diffusion de l'eau à l'intérieur du verre, les atomes d'oxygène non-pontant se transforment en groupe silanol ( $\equiv\text{SiOH}$ ). Ceci permet à l'ion  $\text{Na}^+$  libéré de diffuser à la surface du verre avec l'ion  $\text{OH}^-$ . Par conséquent, les verres de silicates peuvent être considérés comme des sels d'un acide faible et de base forte [3] qui subiront une réaction d'hydrolyse selon l'Équation 5 :



Équation 5

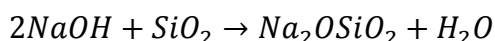
### 2.1.2. Attaque des verres en milieu basique

Dans ce cas, le mécanisme qui régit est la dégradation du réseau silicique. Le verre est alors hydraté puis totalement dissout par rupture des ponts Si-O-Si à la surface du verre. Ce mécanisme est prédominant pour des valeurs de pH supérieures à 10. Il est donc caractéristique des attaques du verre par des solutions alcalines. Le mécanisme réactionnel peut être décrit par l'Équation 6 [6] :



Équation 6

L'Équation 6 montre que l'étape essentielle dans le processus de dépolymérisation est la rupture de la liaison siloxane Si-O-Si qui subit une attaque nucléophile. Les ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) contenus dans la solution entraînent la rupture des liaisons Si-O-Si pour donner lieu à la formation de nouvelles liaisons Si-O $^-$  et Si-OH [3]. Les espèces sont ainsi détruites les unes après les autres. En supposant qu'aucune couche de protection ne se forme à la surface du verre, et que la solution ne change pas, la réaction serait linéaire en fonction du temps. Les ions sodium apportés dans la solution par l'échange ionique sont très importants dans la rupture du réseau. Ils peuvent se combiner aux espèces siliceuses pour former du silicate de sodium appelé « water glass » [6] et selon l'Équation 7 [7].



Équation 7

A titre d'exemple, la Figure 40 illustre ce mécanisme dans le cas où le verre est attaqué par une solution de NaOH.

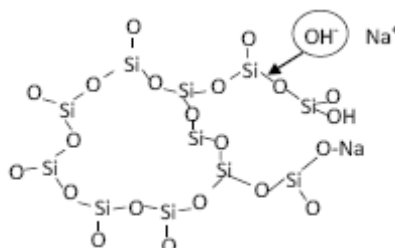
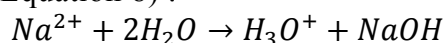


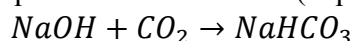
Figure 40 : Schéma du mécanisme d'attaque du verre par une solution de soude [6]

D'après **Portal [8]**, lorsque cette réaction se produit à l'air, la surface d'un verre de silicate alcalin se recouvre partiellement de cristaux. Pour expliquer ce phénomène, il est supposé que le contact de l'eau sur un verre de silicate alcalin produit une réaction d'échange ionique de type (Équation 8) :



Équation 8

NaOH se dépose à la surface du verre. Il est rapidement converti en bicarbonate de sodium avec le  $CO_2$  atmosphérique selon la réaction (Équation 9) :

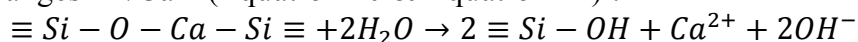


Équation 9

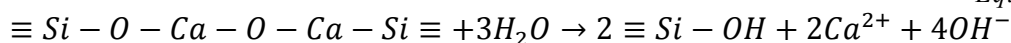
### 2.1.3. Conclusion sur les mécanismes de dissolution

**Ouili [9]** confirme que la dissolution du laitier peut avoir lieu dans n'importe quel type de solution aqueuse (acide, neutre ou basique) mais les scénarios de dissolution ainsi que les cinétiques de dissolution sont différents et liés au pH de la solution d'attaque. Deux types de réaction sont à l'origine de la dissolution de la phase vitreuse du laitier : l'hydrolyse et l'hydroxylation.

- L'hydrolyse est la désalcalinisation du verre par rupture des liaisons ioniques Ca-O et échanges  $H^+/Ca^{2+}$  (Équation 10 & Équation 11) :

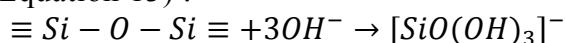


Équation 10

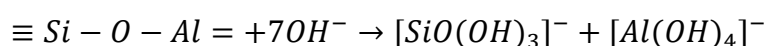


Équation 11

- L'hydroxylation est la rupture des liaisons ioniques Al-O et covalentes Si-O (Équation 12 & Équation 13) :



Équation 12



Équation 13

L'hydrolyse est le mécanisme prépondérant dans les milieux acides ( $pH < 7$ ), neutres ( $pH = 7$ ) ou moyennement basiques ( $7 < pH < 10$ ) tandis que pour les solutions basiques

(pH > 10), c'est essentiellement l'hydroxylation qui a lieu. Lorsque le pH est compris entre 7 et 10, la dissolution est la conséquence de deux processus qui s'enchainent : tout d'abord a lieu la désalcalinisation de la surface où les ions calcium sont échangés avec les protons  $H^+$ . La dissolution, sélective, lessive la couche de surface du verre qui est alors riche en éléments Si et Al. Cette couche, en jouant le rôle de barrière diffusionnelle, réduit considérablement la vitesse d'extraction du calcium, voire, bloque la migration. La cinétique est contrôlée par un mécanisme de diffusion. Le second processus correspond à la corrosion du verre par attaque hydroxylique : les ions  $OH^-$ , formés lors de la désalcalinisation, prennent progressivement part à la réaction pour la dissolution de la couche de surface. La cinétique est alors contrôlée par l'interface. Lorsqu'un état stationnaire est atteint, la zone lessivée se détruit par dissolution aussi vite qu'elle se forme par dissolution sélective, conduisant à une couche d'épaisseur constante.

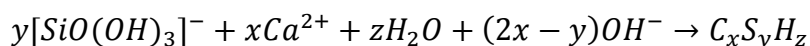
En milieu neutre ou faiblement basique ( $7 < \text{pH} < 10$ ), la cinétique de dissolution est excessivement lente et le système, bien qu'étant « hors équilibre » d'un point de vue thermodynamique, peut être considéré comme figé.

Pour des pH supérieurs à 10, la dissolution du laitier est amorcée essentiellement par l'attaque des ions  $OH^-$  sur les sites acides : principalement les sites Al et éventuellement les sites Si. Cela entraîne la destruction du réseau alumino-silicaté par rupture des liaisons ioniques Al-O et des liaisons covalentes Si-O. Le passage en solution des éléments structuraux Al et Si provoque la déstabilisation de la structure et entraîne la solubilisation des autres éléments : Ca, Mg et Na.

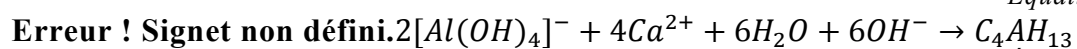
Un pH supérieur à 12 provoque une dissolution suffisamment rapide pour être notable et effective. Un pH 12 constitue le « seuil d'attaque » en milieu basique du laitier vitrifié. Il peut être obtenu en utilisant des agents activateurs tels qu'une base forte (soude, potasse), de la chaux, du ciment Portland qui, en s'hydratant, libère des ions  $Ca^{2+}$ , ce qui permet de maintenir le pH au-dessus du seuil d'attaque. Le principe de fonctionnement des activants est de fournir des ions  $OH^-$  à la solution et transformer ainsi l'attaque hydrolytique en attaque hydroxylique.

## 2.2.Mécanismes de précipitation

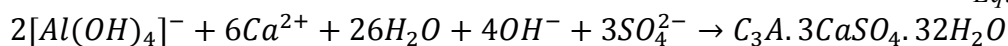
Lorsque les ions  $Ca^{2+}$  entrent en contact avec les espèces dissoutes  $[SiO(OH)_3]^-$  et  $[Al(OH)_4]^-$  et les ions  $OH^-$  présents dans la solution, des silicates de calcium hydratés (Équation 14) et des aluminates de calcium (Équation 15) se forment. En présence de sulfates, des sulfoaluminates de calcium se forment (ettringite selon l'Équation 16 puis monosulfoaluminate de calcium selon l'Équation 17).



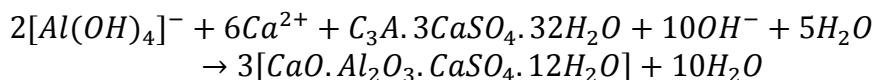
Équation 14



Équation 15



Équation 16



Équation 17

### 3 Stratégie d'activation du laitier

La littérature met en avant deux mécanismes de dissolution de la phase vitreuse du laitier en fonction du pH de la solution d'activation, ainsi, différents composés chimiques, de différentes gammes de pH, sont évalués.

---

#### 3.1. Liste des produits attaquant la phase vitreuse

Diverses familles d'additifs sont répertoriées par Lohbauer [4], Diao [11], Portal [8], Bessoles [13], Granmbow [10], Kaoussi [8], Jones [14] et dans l'Owens Corning [12] concernant l'attaque des verres et par Bakharev [20], Jian-Xiong et al. [21], Daimon [15], Regourd [31], Bellmann et Stark [22], Fernandez-Jimenez et al. [23], Escalante-Garcia [25], Shi [26], Fernandez-Jimenez et al. [28], Collins et Sanjayan [27], Brough et Atkinson [24], Odler [16], Singh et Garg [29], Van Rompaey [17], Zeghichi et al. [18] et Ouili [19] concernant l'activation des laitiers.

Dans le cas de l'attaque des verres, les composés acides sont prédominants. Il s'agit dans ce cas des acides polyacrylique, maléique, itaconique, vinyle phosphonique, tartrique, dibutèneoïque, fluorhydrique, sulfurique, pyruvique, oxalique, glyoxylique, malonique, chlorhydrique, nitrique, phosphorique, acétique et citrique.

Des composés à base chlorée ou fluorée sont également répertoriés pour leur pouvoir à attaquer les verres. Il s'agit du chlorite de sodium, hypochlorite de sodium, chlorure de sodium, chlorure de fer, chlorure de magnésium, chlorure de manganèse, chlorure de calcium, bifluorure de potassium, bifluorure de sodium, fluorosilicate de sodium et fluorosilicate de calcium.

Les sulfates et sels de calcium, magnésium, zinc, fer, aluminium et baryum ou encore les oxydes et hydroxydes d'ammonium, sodium, fer, zinc et titane sont aussi listés dans la littérature comme composés attaquant les verres.

Dans le cas de l'attaque des laitiers, seuls les composés alcalins sont répertoriés comme agent activateur du laitier. Cela est concordant avec les mécanismes d'attaque de la phase vitreuse du laitier. L'activation sodique peut être obtenue avec de la soude ou un alcalin du type ROH (avec  $R = Na^+, K^+$ ) ; avec des sels non silicatés obtenus à partir d'acides faibles ( $R_2CO_3$ ,  $R_2SO_3$ ,  $R_2S$ ) ; avec du  $K_2SO_4$  ou du  $Na_2SO_4$  ; avec des sels de silicates obtenus à partir d'acides faibles ( $R_2O(m)SiO_2$ ) comme le silicate de soude appelé « waterglass » de formule  $Na_2.nSiO_3.mH_2O, NaOH$ . L'activation calcique est obtenue grâce à une solution de chaux ou à un ajout de clinker Portland qui libère de la chaux en s'hydratant. L'activation sulfatique fait intervenir le gypse, l'hémihydrate, l'anhydrite ou le encore le phosphogypse comme réactif mais est peu effective à pH peu basique.

---

#### 3.2. Recherche d'activateurs du laitier de haut fourneau moulu

Une étude expérimentale exploratoire est menée afin d'évaluer le comportement de trois additifs, issus des trois familles principales susceptibles d'attaquer la phase vitreuse du laitier : hydroxyde, sulfate et acide carboxylique.

### 3.2.1. Démarche expérimentale

L'évaluation du comportement des diverses familles d'additifs sur le laitier est menée suivant deux volets :

- Un volet macroscopique par le suivi de la structuration d'une pâte de laitier additivé et la mesure des performances mécaniques.
- Un volet chimique par le suivi des phénomènes de dissolution et précipitation d'une suspension de laitier additivé.

La compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'attaque et / ou de l'activation du laitier fait appel à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier car comme l'a montré **Kouassi [6]**, en cas d'attaque, il note l'apparition de bandes à 1494, 1423 et 684  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de la présence de carbonates. L'apparition d'une bande à 1620  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la déformation des molécules d'eau, est également caractéristique de l'attaque des verres. Et enfin, les bandes à 1200, 1050 et 930  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons Si-O-Si sont modifiées en cas d'attaque. (Figure 41)

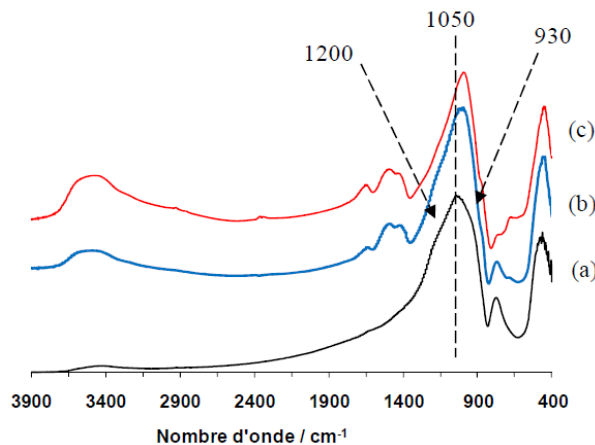


Figure 41 : Verre brut (a), verre trempé dans une solution de NaOH, à 70°C pendant 7 jours (b) et 28 jours (c) [6]

Ici, la réponse souhaitée aux essais est le choix d'un activateur ou d'un système d'activateurs. Pour cela, l'impact des composés est évalué sur des pâtes pures de laitier contenant 3% massique d'additif. Ce dosage est élevé par rapport aux proportions habituellement utilisées dans la chimie de la construction.

Comme le mécanisme d'attaque des laitiers est dépendant du pH, un composé acide (acide carboxylique), un composé faiblement basique (sulfate) et un composé basique (hydroxyde) sont évalués.

### 3.2.2. Action des additifs sur la structuration de la pâte de laitier

#### 3.2.2.1. Analyse qualitative et suivi de l'étalement et de la prise

L'évolution de la plasticité, caractérisée par la mesure de l'étalement d'un tronc de cône de pâte pure et l'évolution du raidissement mesurée par l'enfoncement de l'aiguille de Vicat ainsi que l'aspect qualitatif de la pâte observé au gâchage donnent une indication sur l'impact des additifs sur le laitier.



Figure 42 : Photos des pâtes pures de laitier additivé (immédiatement après le gâchage)

Par rapport à la pâte pure de laitier non additivé, au gâchage trois comportements se distinguent en fonction de l'additif (Figure 42) :

- L'ajout d'acide citrique provoque une réaction exothermique et un dégagement de sulfure d'hydrogène et il s'accompagne d'un changement de rhéologie quasi-instantané de la pâte (figeage).
- L'ajout de sulfate de potassium n'entraîne pas de changement rhéologique de la pâte. Celle-ci reste liquide.
- L'ajout de chaux entraîne un épaissement de la pâte.

Après 24 heures d'hydratation, trois comportements se différencient. Avec le système laitier + acide citrique, la pâte est figée mais non durcie, avec le système laitier + sulfate de potassium, la pâte est fluide alors qu'avec le système laitier + chaux, la pâte a durcie comme le montrent les mesures d'étalement et de prise (Figure 43). Il est à noter, que sans additif, le laitier dans l'eau fait prise au bout de plusieurs jours.

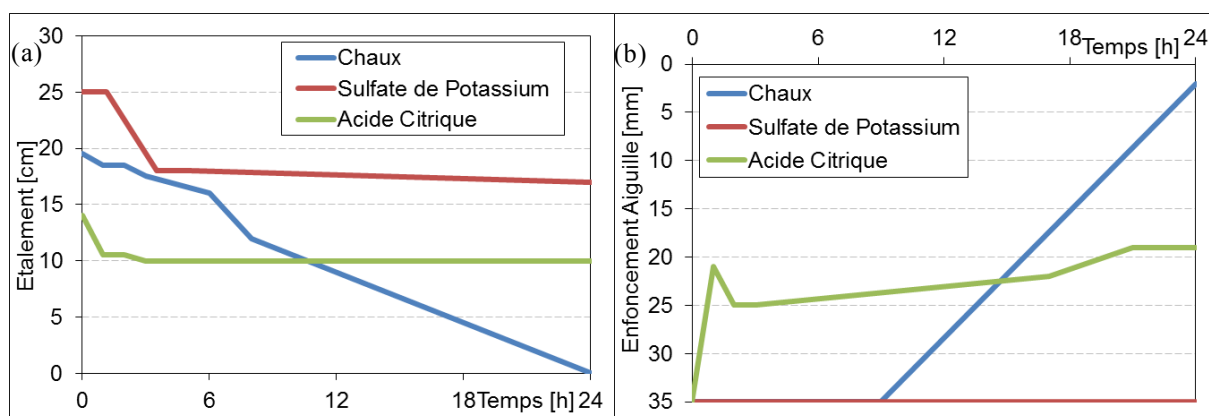


Figure 43 : Suivi de l'étalement (a) et de la prise par enfoncement de l'aiguille Vicat (b) des pâtes de laitier additivé par la chaux ou le sulfate de potassium ou l'acide citrique

Trois comportements se distinguent :

- D'une part, dans le cas de l'acide citrique, l'attaque du laitier se traduit par un figeage de la pâte quasi-immédiat. En effet, dès 1 heure, l'étalement de la pâte diminue de 5 cm (15 cm sont mesurés à  $t_0$  contre 10 cm au bout d'une heure) et l'enfoncement de l'aiguille diminue de 15 mm. Entre 1 heure et 24 heures, l'étalement reste stable et l'enfoncement de l'aiguille est identique. Cela signifie qu'il y a un raidissement initial puis un blocage. Après 28 jours de conservation en condition endogène, la pâte n'a pas durci.
- D'autre part, l'activation du laitier se traduit par un raidissement puis, par un durcissement de la pâte. En utilisant de la chaux éteinte, le laitier s'active et s'hydrate durant les premières 24 heures. La mesure de l'étalement diminue progressivement de 20 cm à 16 cm pendant 6 heures, synonyme de la période de raidissement. Après ces 6 heures, l'étalement diminue jusqu'à ne plus être

mesurable à 24 heures. Le suivi de l'enfoncement d'aiguille confirme ce résultat, à savoir, l'enfoncement est maximal pendant 9 heures puis il diminue jusqu'à atteindre 2 mm à 24 heures. Cela signifie qu'il y a prise donc hydratation du laitier.

- Et enfin, la non-réaction du laitier se traduit par une gélification de la pâte. Le sulfate de potassium ne joue pas sur la structuration de la pâte de laitier pendant les premières 24 heures. Le suivi de la maniabilité de la pâte mesuré par l'étalement montre un raidissement de la pâte dans les premières heures puisque l'étalement diminue de 8 cm en 4 heures. Cependant, après cette période de raidissement, l'étalement reste constant à 16 cm jusqu'à 24 heures. L'enfoncement d'aiguille Vicat est maximal pendant 24 heures, il n'y a pas de prise.

### 3.2.2.2. *Suivi des phénomènes de dissolution - précipitation*

Le suivi dans le temps de la conductivité et du pH (Figure 44), réalisé sur suspension de laitier additivé ou non, permet de différencier trois types de mécanisme.

Le suivi de la conductivité du laitier sans additif ou additivé par du sulfate de potassium montre que seule la dissolution de la poudre est observée, il n'y a pas de précipitation. Une fois le passage en solution du laitier, sa courbe de conductivité est constante, et est égale à 0,8 mS/cm. Lors de l'ajout du sulfate de potassium, la conductivité n'évolue pas après le passage en solution et est égale à 9,6 mS/cm. Ce passage en solution du laitier est relié à l'évolution du pH. Après 1 heure de montée en pH, passant de 10,5 unités pH à environ 12 unités pH, celui-ci se stabilise à pH 12 pendant 24 heures. Le pH mesuré devrait permettre l'hydroxylation. Mais, le laitier dans l'eau ne fait pas prise, donc le niveau de pH ne doit pas être suffisant pour permettre la solubilisation des oxydes du réseau vitreux du laitier.

En revanche, le suivi de la conductivité de la suspension de laitier additivé par de la chaux varie en fonction du temps. La conductivité mesurée à l'instant initial est de 7,3 mS/cm contre 5,5 mS/cm au bout de 24 heures. La précipitation de la suspension est continue pendant 24 heures, ce qui signifie que la précipitation est prépondérante sur la dissolution. Pour le suivi du pH de la suspension de laitier contenant de la chaux, le pH diminue lentement entre l'instant initial et 24 heures, passant de pH 13 à pH 12,75. Dans ce cas, le mécanisme d'hydroxylation devrait entraîner la solubilisation du laitier.

Le suivi de la conductivité de la suspension de laitier additivé par de l'acide citrique est encore différent du comportement mis en évidence sur la suspension de laitier non additivé ou additivé par la chaux. En effet, le suivi de la conductivité montre une faible précipitation de la suspension pendant 2h30 s'accompagnant d'un niveau de conductivité passant de 2 mS/cm (à l'état initial) à 1,80 mS/cm (au bout de 2h30). Après ces 2h30, le niveau de conductivité chute brutalement puisqu'à 4 heures, la conductivité est de 1 mS/cm. Après cette phase de précipitation, le niveau de conductivité est stable jusqu'à 24 heures. Dans ce cas, le niveau de pH est plus bas que pour les suspensions précédentes. 8,8 unités de pH sont mesurés à l'instant initial contre 9,8 unités de pH au bout de 24 heures. L'augmentation du pH peut être reliée au passage en solution du laitier donc à l'attaque du laitier. Le contact du laitier vitrifié avec l'eau pure engendre la formation d'une couche acide peu pénétrable à la surface du grain [1, 18]. Ainsi, l'attaque du laitier par l'acide citrique doit amplifier ce phénomène. Une fois la dissolution complète de l'acide, celui-ci doit empêcher la dissolution des ions du laitier et donc son hydratation, dans ce cas, il s'agit d'une hydrolyse.



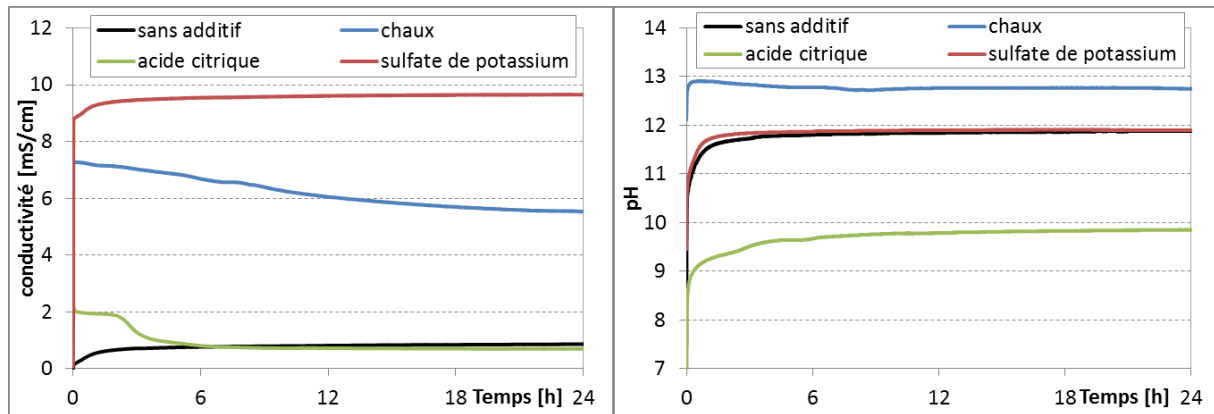


Figure 44 : Suivi de la conductivité et du pH des suspensions (à 250g/L) de laitier en présence d'additif ou non

Ces trois types de mécanismes peuvent être reliés aux aspects macroscopiques définis au paragraphe précédent.

Sans additivation ou avec du sulfate de potassium : après le passage en solution du laitier, une conductivité qui n'évolue pas en fonction du temps, un pH qui stagne à 12 et une pâte qui est fluide pendant 24 heures signifient que le laitier n'est pas hydraté et qu'il n'y a pas de prise.

Avec la chaux : une précipitation continue pendant 24 heures, un pH avoisinant 13 et un durcissement de la pâte à 24 heures signifient que le laitier est en partie hydraté donc activé. Le mécanisme d'attaque de la structure vitreuse du laitier est l'hydroxylation.

Avec l'acide citrique : une précipitation pendant les premières heures suivie d'une conductivité qui n'évolue plus pendant 24 heures, un pH qui se stabilise après 6 heures et qui n'évolue plus pendant 24 heures et une pâte figée pendant 24 heures et qui ne durcit pas signifient que le laitier est attaqué mais qu'il n'est pas hydraté. Dans ce cas, le mécanisme d'attaque qui doit avoir lieu est l'hydrolyse.

### 3.2.2.3. Visualisation des phénomènes mis en jeu par l'utilisation de la spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge du laitier et des additifs avant et après hydratation sont présentés en Figure 45. Ils permettent la visualisation de l'impact des additifs sur le laitier lors de l'hydratation. Après 24 heures d'hydratation, les pâtes pures de laitier additivé sont analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Figure 46). La spectroscopie infrarouge est utilisée sur les laitiers car elle permet la visualisation des liaisons Si-O et Si-Al-O caractéristiques du laitier et donc la modification de ces liaisons donnera une indication sur l'action des additifs sur le laitier.

Dans le domaine  $800-1200\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des liaisons Si-O et Si(Al)-O, apparaît une bande d'absorption située à  $950\text{ cm}^{-1}$  [32]. Cette bande est présente pour tous les systèmes étudiés mais elle est plus ou moins marquée en fonction de l'additif.

Pour les pâtes pure de laitier seul ou de laitier additivé par du sulfate de potassium ou de l'acide citrique, cette bande est de forme arrondie alors que pour la pâte pure de laitier additivé par de la chaux, cette bande est un peu plus étroite. Cela signifie que la chaux a une action sur le laitier puisque la bande caractéristiques des liaisons Si-O et Si(Al)-O du laitier est modifiée. Dans ce cas, le laitier est hydraté.

Lors de l'ajout de chaux ou d'acide citrique dans le laitier, la liaison O-H de l'eau, située à  $1620\text{ cm}^{-1}$ , apparaît alors que ce n'est pas le cas avec le sulfate de potassium ou

avec le laitier seul. L'apparition de la bande de l'eau signifie que le laitier est attaqué (d'après **Kouassi [6]**).

Sont présentes également les bandes carbonates (entre  $1600\text{cm}^{-1}$  et  $1400\text{cm}^{-1}$ ). Elles sont accentuées pour la pâte pure de laitier additivé par la chaux comparativement à la pâte de laitier seul ou la pâte de laitier additivé par le sulfate de potassium et elles sont masquées par la liaison COOH de l'acide pour la pâte pure additivée par l'acide citrique. Dans le cas de la chaux, l'accentuation des bandes carbonates pourrait être due à la formation d'hydrotalcite (de formule  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dont les principales bandes d'absorption sont présentes à  $955\text{ cm}^{-1}$ ,  $1110\text{ cm}^{-1}$  et au doublet  $1420\text{-}1475\text{ cm}^{-1}$  [33,34] ou due à la présence de chaux résiduelle.

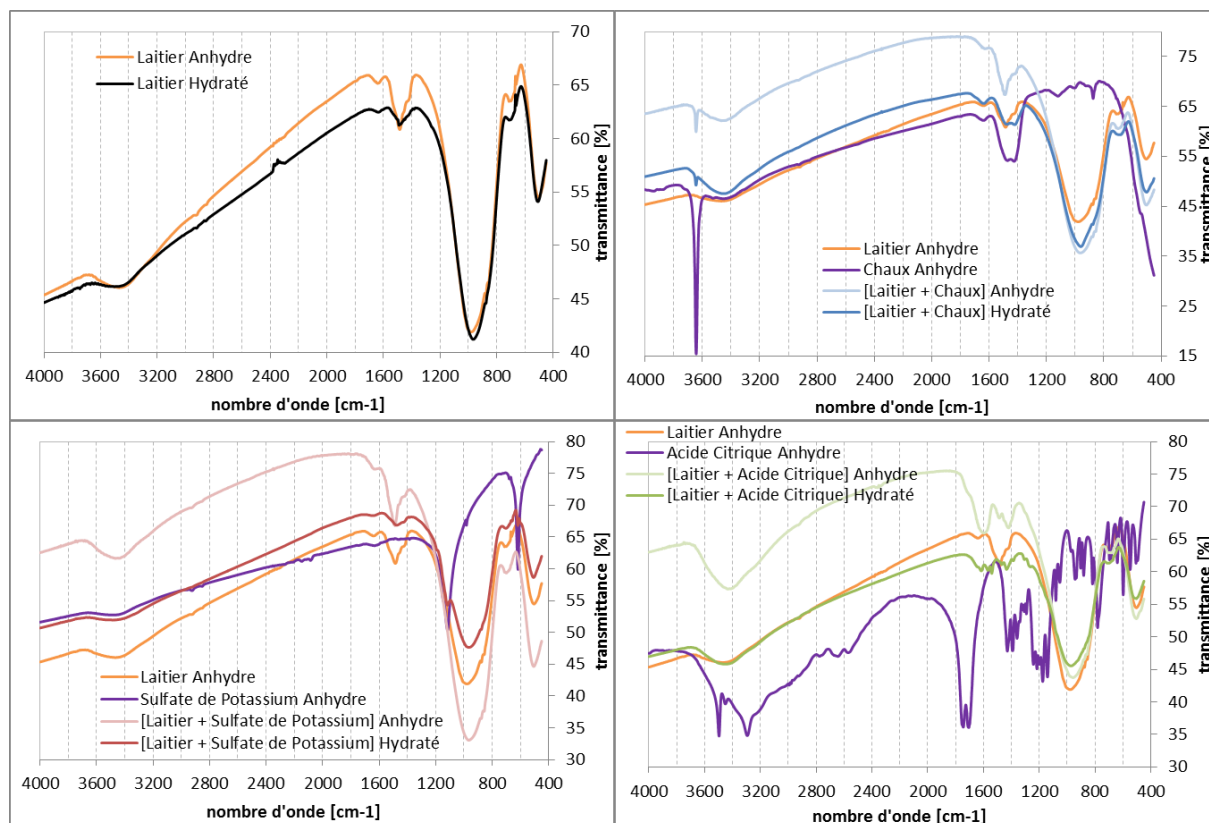


Figure 45 : Spectres infrarouge du laitier et des additifs avant et après hydratation (obtenus en transmittance – pastille KBr)

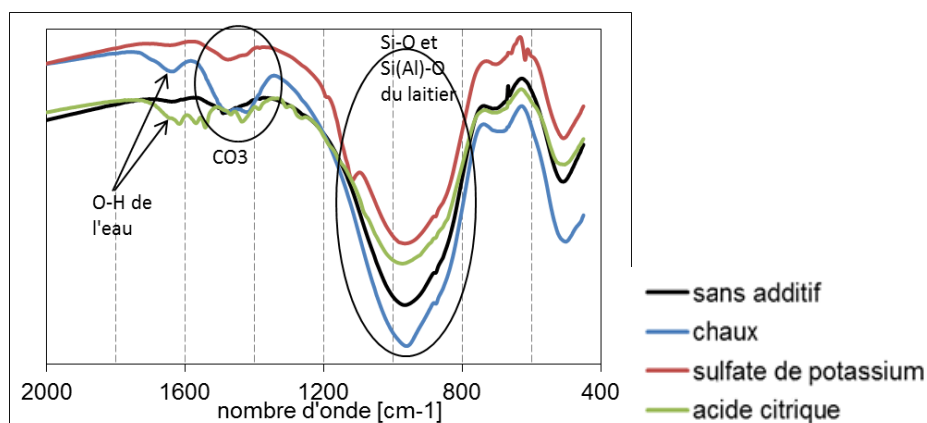


Figure 46 : ZOOM - Spectres infrarouge des pâtes de laitier en présence d'additif ou non après 24 heures d'hydratation

### 3.2.2.4. Conclusion

Parmi les trois additifs évalués, ajouter de la chaux au laitier entraîne la prise de ce dernier. Le suivi de la microstructure montre qu'une hydroxylation se produit avec une rupture des liaisons Si-O et Si(Al)-O du laitier. Le pH avoisinant 13 confirme ce mécanisme d'attaque du laitier.

### 3.2.3. Influence du couplage d'activateurs sur l'attaque et l'hydratation du laitier

Ajouter de la chaux au laitier conduit à un changement rhéologique de la pâte qui s'accompagne d'un durcissement. Cette prise entraîne la modification des liaisons Si-O et Si(Al)-O du laitier synonyme d'une dissolution et précipitation des oxydes formateurs et modificateurs de la phase vitreuse.

Additiver le laitier avec de l'acide provoque une modification de la pâte mais n'entraîne pas de prise. Dans ce cas, le pH du système étant inférieur à 10, le phénomène prépondérant est l'hydrolyse et s'accompagne d'une précipitation d'un gel à la surface des grains de laitier qui entraîne un problème de diffusion des espèces.

La présence de sulfate de potassium ne permet pas d'activer le laitier.

Quel est l'impact des coupages [chaux + acide citrique] et [chaux + sulfate de potassium] sur le laitier ?

#### 3.2.3.1. Analyse qualitative et suivi de l'étalement et de la prise en présence de plusieurs additifs

Les photos prises au gâchage (Figure 47) montrent qu'en présence :

- du couple [chaux + acide citrique], la pâte a un aspect pâteux comparable à celui obtenu avec la chaux seule. La réaction entre le laitier et le couple [chaux + acide citrique] s'accompagne d'une réaction exothermique comme pour la pâte de laitier activé avec l'acide citrique seul mais il n'y a pas de dégagement de sulfure d'hydrogène.
- du couple [chaux + sulfate de potassium], l'épaississement de la pâte est plus important qu'avec la chaux seule.

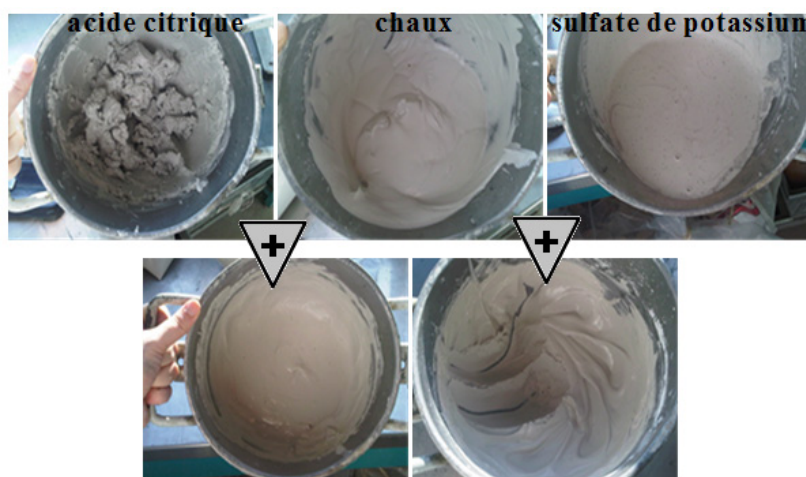


Figure 47 : Photos des pâtes pures de laitier additivé, immédiatement à la fin du gâchage

Le couplage [chaux + acide citrique] n'a pas d'effet sur la rhéologie de la pâte de laitier, le suivi de l'étalement stagne à 18 cm pendant 24 heures et par l'enfoncement de l'aiguille qui est maximal pendant 24 heures (Figure 48). La présence de l'acide citrique couplé à la chaux peut s'apparenter à une réaction acide – base. Une des explications possibles est que l'acide citrique et la chaux se neutralisent. En se référant au paragraphe 2.1.3 sur l'attaque du laitier en milieu acide ou faiblement basique, l'hydrolyse qui est le mécanisme prépondérant, entraîne une dissolution sélective de la couche du surface de la phase vitreuse mais que cette couche joue le rôle de barrière diffusionnelle et bloque l'extraction du calcium donc l'hydratation du laitier.

Le couplage [chaux + sulfate de potassium] accélère le durcissement du laitier comparativement au sulfate de potassium seul ou à la chaux seule. La mesure des résistances en compression confirme l'accélération de l'hydratation du laitier. En couplant les additifs, la résistance à 24 heures est plus élevée (2 MPa sont mesurés pour le couplage contre 1 MPa pour la chaux seule).

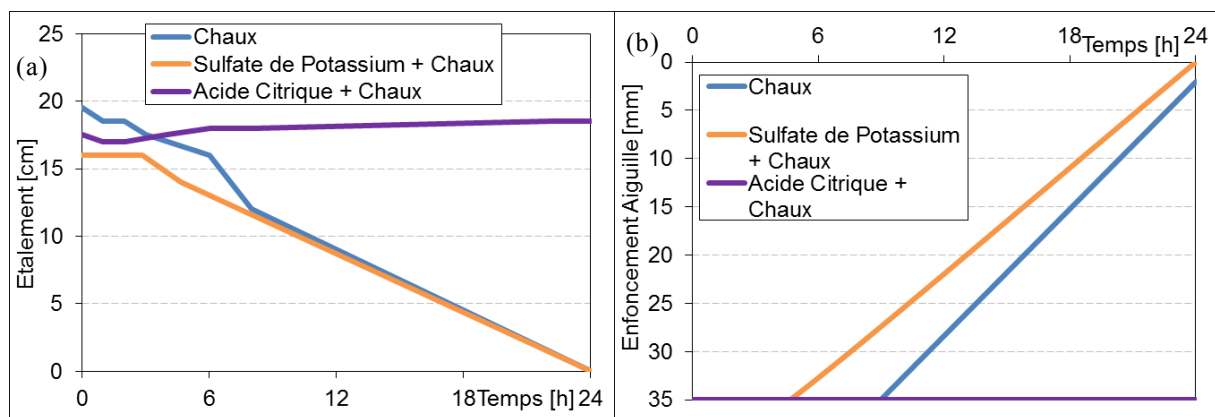


Figure 48 : Suivi de l'étalement (a) et de la prise par enfoncement de l'aiguille Vicat (b) des pâtes de laitier additivé par les couplages [chaux + sulfate de potassium] et [chaux + acide citrique]

### 3.2.3.2. Suivi des phénomènes de dissolution –précipitation

Après une phase de dissolution qui dure 1 heure, l'évolution de la conductivité (Figure 49) de la suspension de laitier activé par le système [chaux + acide citrique] diminue lentement au cours du temps (de 3,66 mS/cm à 1 heure à 3,36 mS/cm à 24 heures). L'évolution du pH (Figure 49) est comparable au suivi du pH de la suspension de laitier seul. Le niveau de pH du laitier additivé par le couplage [chaux + acide citrique] est de 12,5. En système dilué, le pH mesuré est tamponné par le pH de la chaux, ce qui ne permet pas de justifier la réaction acide – base entre la chaux et l'acide citrique.

Le suivi de la conductivité dans le temps de la suspension de laitier activé par le système [chaux + sulfate de potassium] (Figure 49) présente deux phénomènes de précipitation. Ces deux précipitations sont également présentes pour la suspension de laitier additivé par la chaux, mais elles sont nettement moins marquées. Le couplage [chaux + sulfate de potassium] permet d'accélérer la seconde précipitation puisque la dissolution qui précède la précipitation a lieu au bout de 15 heures contre 30 heures pour la chaux seule. Le pH de la suspension de laitier additivé par la chaux et le sulfate de potassium (Figure 49) stagne à 13 pendant 48 heures. Le niveau de pH est plus élevé que pour les additifs pris séparément.

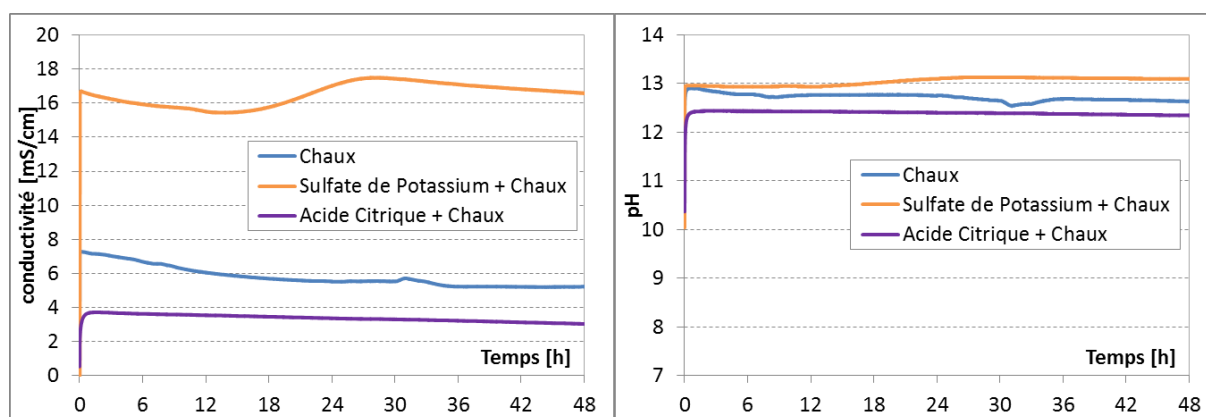


Figure 49 : Suivi de la conductivité et du pH des suspensions (à 250g/L) de laitier en présence d'additifs

### 3.2.3.3. Visualisation des phénomènes mis en jeu par l'utilisation de la spectroscopie infrarouge

Le couple [chaux +acide citrique] ne modifie pas la bande à  $950\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons Si-O et Si(Al)-O du laitier (Figure 50). Il est à noter également l'absence du pic à  $1620\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison O-H de l'eau. Les liaisons carbonates sont modifiées (entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ ), cela est dû aux vibrations des liaisons C-O-O-H du composé acide.

Comme pour le suivi de la structuration de la pâte ou le suivi de la conductivité et du pH de la suspension, les modifications sur les spectres infrarouge sont accentués avec le couplage chaux + sulfate de potassium. La bande O-H de l'eau à  $1620\text{ cm}^{-1}$  est présente et démontre la présence d'eau liée et la bande à  $950\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux bandes Si-O et Si(Al)-O du laitier est plus étroite dans le cas du système [laitier + chaux + sulfate de potassium] que dans le cas du système [laitier + chaux] (Figure 50). Cela signifie que le laitier est hydraté et activé.

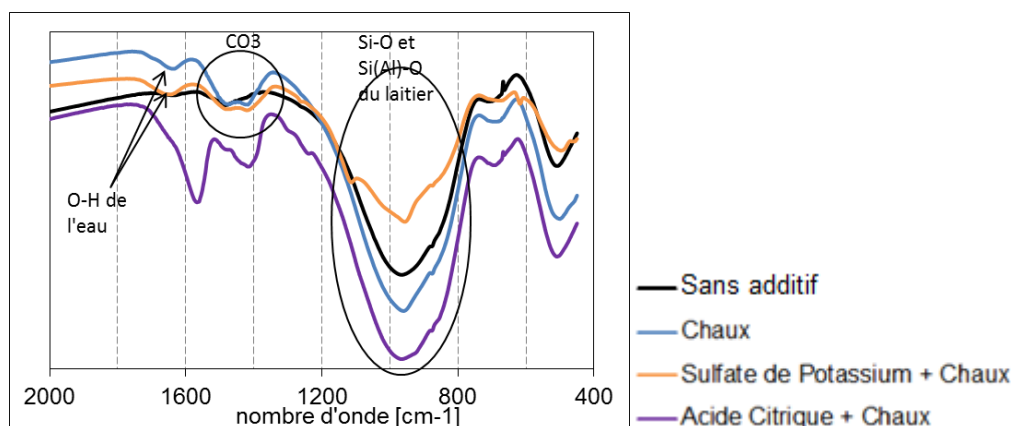


Figure 50 : Spectres infrarouge des pâtes de laitier en présence d'additifs après 24 heures d'hydratation

## 3.3. Choix de la stratégie d'activation du laitier

Les techniques utilisées permettent de définir les modes d'action des activateurs. L'aspect qualitatif au gâchage, le suivi de la structuration de la pâte par mesure d'étalement et la mesure de prise par l'enfoncement d'aiguille diffèrent selon trois phénomènes.

Un durcissement se manifeste par une perte d'étalement pendant 6 heures corrélée par un début de prise à 6 heures. Cela signifie que le laitier est hydraté et activé.

Une gélification de la pâte qui reste fluide pendant 24 heures est caractérisée par une chute rapide d'étalement pendant les premières heures mais avec une maniabilité mesurable pendant 24 heures. Dans ce cas, l'enfoncement de l'aiguille est maximal pendant 24 heures, il n'y a pas de prise.

Un figeage de la pâte se manifeste par une réaction exothermique et un dégagement d' $H_2S$ . L'étalement de la pâte est constant pendant 24 heures et l'enfoncement de l'aiguille, après une perte rapide de l'enfoncement, stagne pendant 24 heures. Le laitier est attaqué mais n'est pas activé.

Le suivi de la conductivité et du pH permettent également de différencier trois types de mécanisme qui peuvent être reliés aux trois aspects macroscopiques définis précédemment.

Le durcissement de la pâte de laitier s'accompagne d'une précipitation pendant 24 heures et d'un pH à 13.

La conductivité de la pâte de laitier « gélifiée » est identique à la pâte de laitier sans additif. Il n'y a pas de précipitation ou de dissolution. Le niveau de pH est identique et avoisine 12.

Lors du figeage de la pâte de laitier, une très faible précipitation est observée pendant les premières heures suivie d'une précipitation plus importante et plus rapide. Après quelques heures, la conductivité ne varie plus. Le niveau de pH est quant à lui plus faible que précédemment et atteint environ 10 unités de pH.

Pour visualiser les mécanismes mis en jeu lors de l'hydratation du laitier, la spectroscopie infrarouge est utilisée. Les spectres obtenus à 24 heures montrent que :

- en cas d'attaque et d'hydratation du laitier, une bande à  $1620\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison O-H de l'eau apparaît, (l'apparition de cette bande est corrélée par l'estimation de l'eau liée mesurée en analyse thermogravimétrique)
- quel que soit l'action de l'activateur sur le laitier, les bandes entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux carbonates sont modifiées,
- en cas de durcissement la bande caractéristique du laitier, à  $950\text{ cm}^{-1}$  et correspondant aux liaisons Si-O et Si-Al-O, est modifiée.

Selon la famille de l'activateur utilisé avec le laitier, trois phénomènes sont à différencier.

Pour l'hydroxyde : avec la chaux, il s'agit d'un durcissement de la pâte caractéristique de l'activation et de l'hydratation du laitier. Dans ce cas, le pH de la suspension avoisine 13 et le mécanisme d'attaque du laitier est l'hydroxylation. Cela est confirmé par les modifications des bandes Si-O et Si-Al-O en spectroscopie infrarouge.

Pour le sulfate : avec le sulfate de potassium, la pâte est fluide pendant 24 heures. Il n'y a pas de prise donc pas d'attaque ou d'hydratation du laitier. Le pH de la suspension est du même ordre de grandeur que la suspension du laitier sans additif (environ 12 unités de pH). Il ne semble pas y avoir de solubilisation du réseau vitreux du laitier. Contrairement à la littérature, le « seuil d'attaque » du laitier vitrifié n'est pas de 12 unités de pH, mais de l'ordre d'un pH 13.

Pour l'acide : avec l'acide citrique, la pâte est peu maniable et est associée à un aspect figé. Dans ce cas, le pH de la solution est d'environ 10 unités. Une hydrolyse se produit car le laitier est attaqué et hydraté car un changement de rhéologie de la pâte est observé mais il n'est pas activé car il n'y a pas de prise.



En couplant les activateurs, deux cas se distinguent. Pour le système [hydroxyde + sulfate], le début de prise est accéléré et la résistance en compression à 24 heures est plus importante. Pour le système [hydroxyde + acide], l'attaque du laitier est annihilée et par conséquent, il en est de même pour l'hydratation du laitier.

Ainsi, pour une activation efficace du laitier, l'additivation du système sera à base de chaux et de sulfate de potassium dont le dosage est fixé à 3%, par additif, par rapport à la masse de laitier. La littérature appuie ce choix d'activateurs puisque ce type d'activation « s'apparente » à une activation du laitier par du ciment Portland. Lors de son hydratation, le ciment Portland libère de la portlandite qui permet d'avoir un pH basique qui entraîne alors l'hydroxylation du laitier.

Maintenant que les mécanismes d'activation et d'hydratation du laitier sont posés, il faut s'intéresser à l'hydratation du système ternaire [ciment alumineux – sulfate de calcium – laitier].

## 4 Hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]

Les mécanismes d'hydratation du système ternaire [ciment alumineux – sulfate de calcium – laitier] ne sont pas connus. Afin de se référer à des éléments de littérature pour expliquer l'hydratation d'un tel système, celui-ci est décomposé.

Tout d'abord, un état de l'art dresse les mécanismes d'hydratation propres à l'hydratation du système binaire [laitier – sulfate de calcium] et à l'influence des additifs sur l'hydratation de l'anhydrite.

Ensuite, les hydrates formés lors de l'hydratation du système binaire [laitier – ciment alumineux] et du ciment alumineux pur sont présentés.

Et enfin, la dernière partie s'attache à poser l'influence de l'excès de sulfate de calcium et des additifs sur l'hydratation du liant ettringitique.

En conclusion seront listés les hydrates susceptibles d'être formés lors de l'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier].

---

### 4.1. Hydratation du système [Laitier – Sulfate de Calcium] et influence des additifs sur l'anhydrite

Dans une première partie est détaillée l'activation sulfatique et sulfato-calcique du laitier. La seconde partie s'intéresse à l'hydratation de l'anhydrite en présence d'additifs.

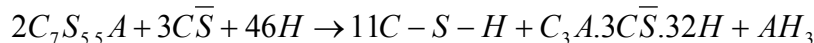
#### 4.1.1. Hydratation du système [Laitier – Sulfate de Calcium]

---

La stratégie d'activation du laitier repose uniquement sur la réponse du laitier seul, mais dans ces travaux de thèse, le système est constitué majoritairement de sulfate de calcium. Ainsi, un état de l'art sur l'activation du laitier par du sulfate de calcium est indispensable.

#### 4.1.1.1. Activation sulfatique

D'après **Daimon [22]**, l'activation sulfatique du laitier vitrifié fait intervenir le sulfate de calcium comme un réactif et non comme un catalyseur en se combinant avec les éléments du laitier solubilisé par l'eau. Cela donne naissance à de l'ettringite, de l'hydroxyde d'aluminium et du silicate de calcium hydraté selon l'Équation 18 :



Équation 18

Cette réaction est lente. A 28 jours, les grains sont entourés d'une couche de C-S-H et d'aiguilles d'ettringite. Le gel de C-S-H formé adhère mal à la surface lisse du grain de laitier, ce qui constitue un élément défavorable au comportement du laitier activé par du gypse [31].

La Figure 51 indique que la quantité d'eau combinée du laitier hydraté en présence de gypse, augmente avec la teneur en gypse. Cet effet augmente aussi dans le temps : l'activation à 7 jours est plus importante qu'à 1 jour.

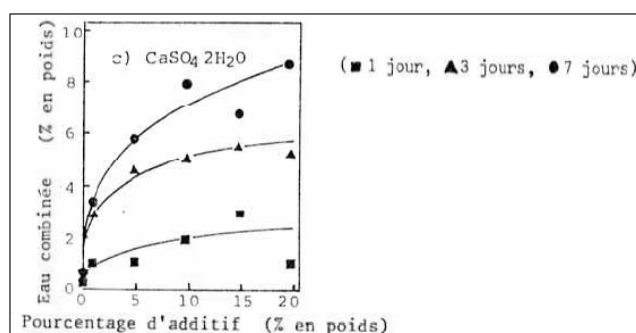


Figure 51: Quantité d'eau combinée au cours de l'hydratation du laitier granulé de haut fourneau activé avec du gypse [22]

D'après **Odler [16]**, l'activation sulfatique n'est pas vraiment effective à pH peu basique, mais elle augmente considérablement en combinant son action à un activateur alcalin.

#### 4.1.1.2. Activation sulfato-calcique

**Singh et Garg [29]** se sont intéressés à des mélanges à base de laitier et d'anhydrite provenant de la calcination du gypse. Ces mélanges sont produits en broyant de l'anhydrite avec des granulats de laitier, du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (2-3%) et de faibles quantités de  $\text{Na}_2\text{SO}_4.10\text{H}_2\text{O}$  (1.5-2%) et  $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$  (1-1.5%) considérés comme des activateurs. Les quantités en activateurs sont données en pourcentage massique par rapport aux systèmes anhydrite-laitier.

Quatre mélanges sont étudiés en présence d'activateurs. (70/24, 65/30, 60/35, 50/50 avec respectivement la masse d'anhydrite et celle du laitier).

La Figure 52 montre que les meilleures performances mécaniques à court terme et moyen terme sont obtenues pour un mélange 50/50.



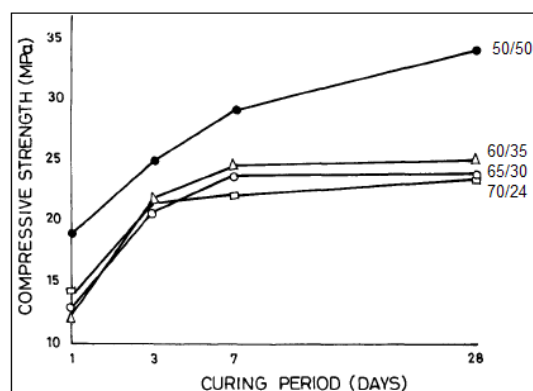


Figure 52 : Influence du temps de cure sur les résistances à la compression pour des mélanges anhydrite-laitier [29]

En se basant sur les résultats obtenus par analyse thermique différentielle, le développement des résistances dans le mélange 50% anhydrite + 50% laitier peut être corrélé avec l'hydratation de l'anhydrite et du laitier correctement activés.

La Figure 53 montre clairement la formation de deux endothermes à 145-150°C et 200-220°C dus à la présence d'ettringite et de gypse. L'endotherme à 145-150°C est prédominant et se réduit en fonction de la durée de cure. Alors que l'endotherme à 200-220°C, augmentant avec le temps, est significatif de la conversion de l'anhydrite en gypse.

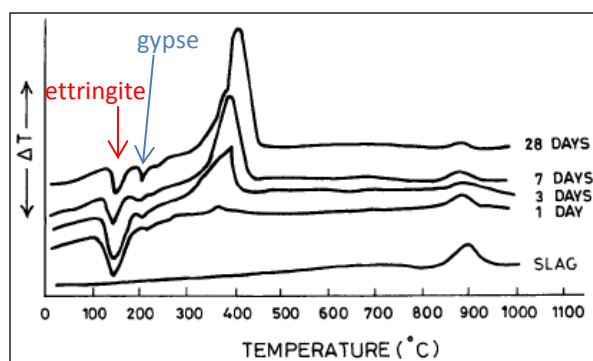


Figure 53 : évolution de l'hydratation du mélange 50Anhydrite-50Laitier par ATD [29]

Le développement de résistances mécaniques semble provenir de la production du dihydrate grâce à la formation de sels instables ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{NaFeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaSO}_4\text{CaSO}_4$ ) pendant l'hydratation. Ces sels sont formés par la présence de particules colloïdales d'activateurs sur les grains d'anhydrite dans une solution non saturée. La cristallisation débute lorsque la solution est saturée. Les sels instables se décomposent alors en divers ions et donnent naissance par interaction avec l'anhydrite à des aiguilles de forme prismatique et tabulaire.

En plus de la conversion de l'anhydrite en gypse, l'activation des granulats de laitier a lieu quand l'anhydrite se combine avec l'alumine provenant du laitier pour former de l'ettringite. La chaux ajoutée en tant qu'activateur intervient alors pour réagir avec la silice contenue dans le laitier pour former un gel de tobermorite.

**Singh et Garg [29]** ont montré que de l'ettringite est formée si le ratio  $\text{CaSO}_4$  sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est supérieur à 3. Si celui-ci est compris entre 1 et 3, les hydrates formés peuvent contenir de l'ettringite et du  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ .

Dans le système alcalin du laitier, les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  pénètrent dans la phase vitreuse du laitier perturbant ainsi la balance électrostatique du système, causant alors une rupture dans le laitier et développant ainsi la réactivité de ce dernier. Simultanément, la présence de  $\text{SO}_4^{2-}$  joue sur les paramètres  $\text{CaO/SiO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2$  de la phase C-S-H et en perturbe donc la composition et la structure.

#### 4.1.2. Hydratation du sulfate de calcium

La structure orthorhombique de l'anhydrite est telle que l'eau ne peut pénétrer aisément dans les canaux qui traversent le réseau cristallin en empêchant soit une dissolution suffisamment rapide, soit la réhydratation directe et donc la formation rapide de germes de gypse. Cependant, cela n'empêche pas que la réalisation de l'hydratation de l'anhydrite orthorhombique soit possible, mais elle est particulièrement lente en présence d'eau pure.

Ainsi, l'emploi d'activateurs est préconisé par de nombreux auteurs [35 – 36 – 37] afin de réaliser cette hydratation. Ces activateurs sont les produits suivants :

- ⊗ sulfates de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaHSO}_4$ ), de potassium ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $\text{KHSO}_4$ ), d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ ), de fer ( $\text{FeSO}_4$ ) et de sulfates doubles ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ) ;
- ⊗ bases : chaux ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), soude ( $\text{NaOH}$ ) ;
- ⊗ le clinker de ciment Portland, le laitier granulé, le ciment de haut-fourneau, les cendres volantes de lignite riches en chaux, les clinkers à haute teneur en sulfate ;
- ⊗ les acides carboxyliques.

##### 4.1.2.1. Hydratation des anhydrites de synthèse

Les anhydrites de synthèse proviennent de la cuisson du gypse en poudre à 350°C (habituellement entre 450°C et 700°C).

Les produits résultant de la déshydratation thermique du gypse, ont la propriété, lorsqu'ils sont au contact de l'eau, de retrouver leur degré d'hydratation initiale et de reconstituer du gypse. L'étude réalisée par **Leskoviciene** [38] permet de faire un parallèle entre l'hydratation des anhydrites provenant de la surcuisson du gypse et l'hydratation du plâtre. Plusieurs mécanismes ont été envisagés pour décrire ce processus qui se déroule en trois étapes successives :

- reprise de l'eau pour reformer le dihydrate
- cristallisation (qui constitue la prise proprement dite)
- durcissement.

De nombreux travaux ont été effectués en vue d'éclairer ces aspects du mécanisme. Ils ont été l'occasion d'abondantes controverses, notamment entre les partisans de la théorie de la cristallisation et ceux de la théorie colloïdale.

Il est admis que la phase de durcissement traduit un phénomène mécanique lié à la cristallisation du sulfate de calcium formé et qu'il atteint une valeur d'autant plus élevée que la cohésion interne des cristaux et leur adhérence mutuelle sont plus fortes.

La théorie développée par Le Chatelier, concernant l'hydratation des hémihydrates, distingue trois phases successives : une phase chimique d'hydratation, une phase physique de cristallisation et une phase mécanique de durcissement. Cette théorie explique la cristallisation du dihydrate suivant le processus de cristallisation commun à

tous les sels au contact de l'eau : par une dissolution préalable du sel assurant aux ions une mobilité qui leur permet de se déposer selon un ordre géométrique rigoureusement déterminé. Si la quantité d'eau est insuffisante pour dissoudre tout le semi-hydrate qu'elle contient, comme la fraction passée en solution saturée donne du dihydrate moins soluble, qui se trouve dès sa formation en solution sursaturée, ce dihydrate se dépose en rendant possible la dissolution d'une nouvelle fraction de semi-hydrate, et ainsi de suite.

**Murat et al. [40]** ont montré que la cinétique d'hydratation d'une anhydrite pure synthétique orthorhombique, obtenue par cuisson à 780°C pendant 6 heures d'un gypse Merck, dépend de la température de préparation, de l'activation mécanique par broyage et de la nature des cations provenant de la solution utilisée comme activateur chimique. Ils considèrent l'hydratation comme un processus de dissolution – germination – croissance, dans lequel, la germination est l'étape la plus importante.

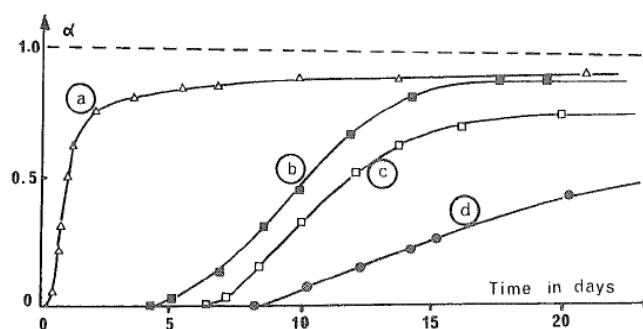


Figure 54 : Exemples caractéristiques de la variation de la fraction réactive ( $\alpha$ ) en fonction du temps d'hydratation. Les réactions sont réalisées avec des solutions de potassium (a), cobalt (b) ou de sulfate d'aluminium (c), ou dans l'eau pure (d) [35]

La Figure 54 montre la variation de la fraction réactive ( $\alpha$ ) en fonction du temps d'hydratation dans de l'eau pure ou dans une solution aqueuse contenant des sulfates métalliques (avec un ratio cation métallique sur sulfate de calcium constant). Il est apparu que, dans la série de cations métalliques étudiés (monovalent : K, Na, Cs,  $\text{NH}_4$ , Li ; divalent : Cd, Mn, Zn, Co, Cu, Ni, Mg ; et trivalent : Al), un cation monovalent (potassium) est plus réactif qu'un divalent (cobalt) ou un trivalent (aluminium). L'étude d'El Hajjouji [35] réalisée au MEB confirme ce résultat.



Figure 55 : Anhydrite synthétique de référence [35]

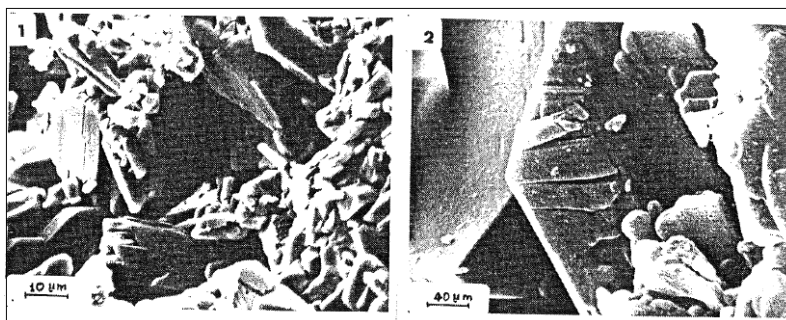


Figure 56 : Morphologie du produit obtenu à partir de l'anhydrite de synthèse [35]  
Hydratation à l'eau permutée pure.

Cliché 1 : échéance 7 jours Cliché 2 : échéance 28 jours

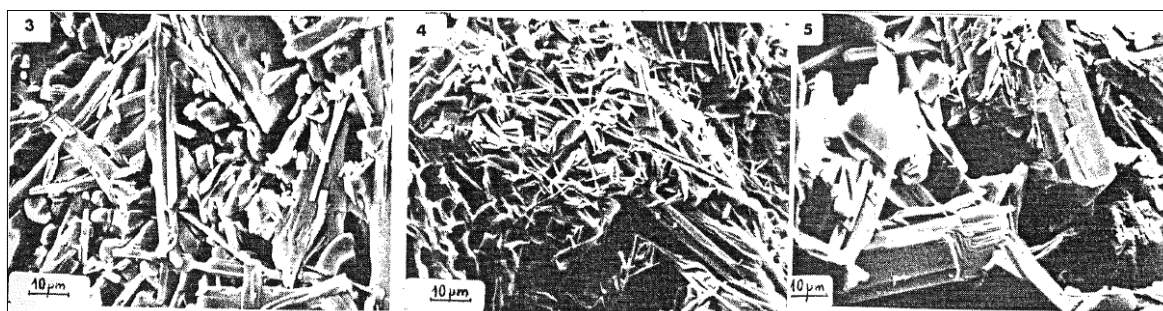


Figure 57 : Morphologie du produit obtenu à partir de l'anhydrite de synthèse [35]  
Activateur :  $K_2SO_4$

Cliché 3 : échéance 24 heures Clichés 4 et 5 : échéance 7 jours

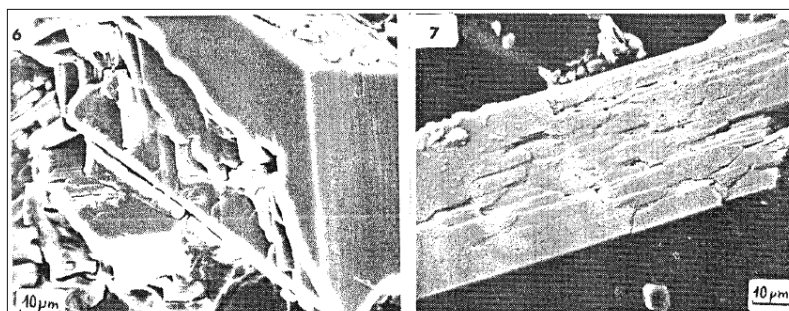


Figure 58 : Morphologie du produit obtenu à partir de l'anhydrite de synthèse [35]  
Activateur :  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$

Cliché 6 : échéance 10 jours Cliché 7 : échéance 74 jours

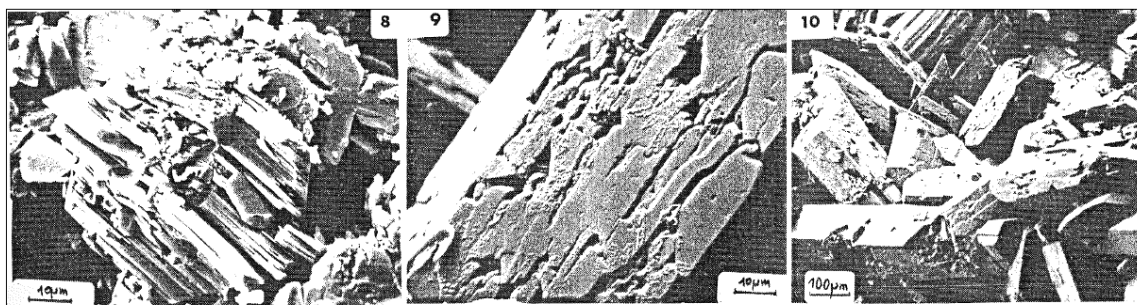


Figure 59 : Morphologie du produit obtenu à partir de l'anhydrite de synthèse [35]  
Activateur :  $MnSO_4 \cdot H_2O$

Cliché 8 : échéance 10 jours Clichés 9 et 10 : échéance 74 jours

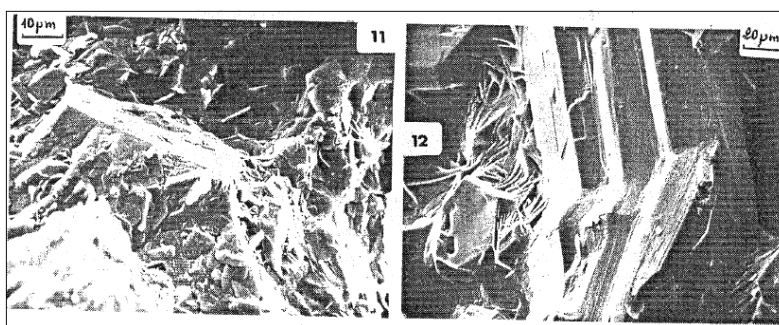


Figure 60 : Morphologie du produit obtenu à partir de l'anhydrite de synthèse [35]

Activateur :  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

Cliché 11 : échéance 10 jours Cliché 12 : échéance 74 jours

Les clichés réalisés au microscope électronique à balayage par **El Hajjouji [35]** mettent en évidence un nombre très important de cristaux aciculaires obtenus avec le potassium et ceci dès les faibles échéances. Pour le manganèse, l'activation se manifeste par beaucoup de cristaux tabulaires, empilés et minces, par de gros blocs pour le cobalt et des blocs moins gros pour l'aluminium. Un nombre important de défauts sur la surface des produits activés au cobalt et au manganèse (cliché 7 - Figure 58 et cliché 9 - Figure 59) et leur absence des produits hydratés avec l'eau permutée (clichés 1 et 2 Figure 56) sont remarqués.

Ce balayage de différents sulfates métalliques a permis la mise en évidence de l'importance du paramètre  $z/r$  indispensable dans le choix de l'activateur ( $z$  étant la charge du cation et  $r$  son rayon ionique). Il apparaît alors que l'influence des cations s'exerce essentiellement sur la germination, et à un degré moindre, sur la dissolution et la croissance. Ce phénomène semble être confirmé par le faciès cristallin et la dimension des cristaux de gypse. En particulier, l'activateur à faible  $z/r$  conduit à une vitesse de germination plus importante.

#### 4.1.2.2. Activation de l'anhydrite naturelle ou résiduaire

Les anhydrites résiduelles proviennent de l'industrie chimique avec notamment la fluoroanhydrite (obtenue au cours de la fabrication de l'acide fluorhydrique à partir de la fluorine), la phosphoanhydrite (obtenue au cours de la fabrication de l'acide phosphorique à partir des phosphates de calcium), et le borogypse (obtenu au cours de la fabrication de l'acide borique à partir du borate de calcium).

Cette partie s'intéresse à l'influence de l'origine de l'anhydrite sur l'hydratation de celle-ci. Dans le cas d'une anhydrite synthétique obtenue par sur cuisson du gypse, l'étude d'**El Hajjouji [35]** a permis la compréhension d'un processus qui se déroule en trois étapes successives.

Qu'en est-il pour une anhydrite naturelle ?

L'étude réalisée par **Sievert et al. [41]** propose un mécanisme mis en jeu lors de la formation des cristaux de gypse à partir d'une anhydrite naturelle n'ayant subi aucun traitement thermique ou chimique.

L'hydratation de l'anhydrite dans un broyeur à boulets est étudiée en fonction du temps et de la température. En présence d'activateurs, le temps pour obtenir un taux maximum de gypse et une surface spécifique maximale change vers un temps d'hydratation plus court. La morphologie est modifiée pendant l'hydratation et est suivie par MEB. Un

mécanisme pour la conversion de l'anhydrite en gypse durant l'hydratation dans un broyeur à boulets est avancé (Figure 61).

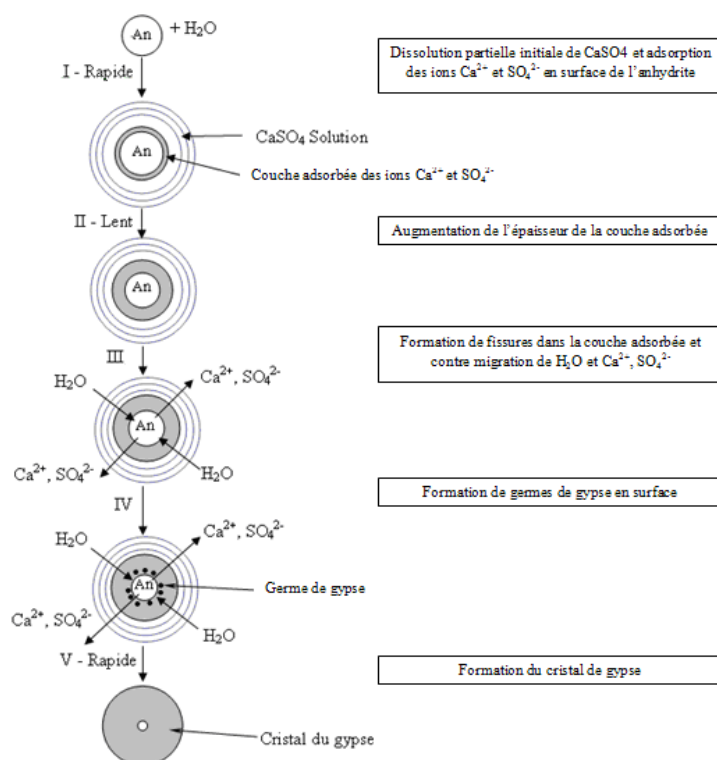


Figure 61 : Mécanisme d'hydratation de l'anhydrite [41]

Dès que l'anhydrite est en contact avec l'eau, une part de celle-ci se dissout, générant ainsi une solution saturée d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ces ions, qui sont hydratés dans la solution, sont rapidement adsorbés à la surface de l'anhydrite, augmentant ainsi la surface spécifique. L'épaisseur de la couche adsorbée augmente avec le temps. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  de l'anhydrite ont tendance à passer en solution, alors que les molécules d'eau ont tendance à interagir sur la surface de l'anhydrite. Les deux processus sont bloqués à cause de la couche adsorbée. Quand l'épaisseur de la couche adsorbée augmente au-delà d'une certaine limite, des fissures se forment. Cependant, c'est un processus lent, mais qui est considérablement accéléré par l'utilisation d'un broyeur à boulets. Lorsqu'il y a suffisamment d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  et de molécules d'eau à la surface, un germe de gypse est formé. Si le rayon du germe est plus important que la taille critique, la cristallisation du gypse commence. Une fois qu'une grande quantité de gypse est formée, l'anhydrite restante est « recouverte » par le gypse et l'avancement de la réaction devient très difficile. Mais, dans un broyeur à boulets, la possibilité de l'hydratation complète est plus possible que dans une pâte.

Avec la présence d'activateurs, la composition de la solution est modifiée, et les activateurs peuvent aussi retarder l'évaporation de l'eau en influant sur la pression de vapeur. Par conséquent, la quantité d'eau est disponible pendant une longue période pour faciliter l'hydratation sur le long terme. Il en résulte que le processus d'adsorption, la fissuration de la couche adsorbée, la germination et la croissance des cristaux de gypse sont modifiés.

Une comparaison de différents activateurs en fonction de différentes anhydrites, réalisée par **El Hajjouji** [35], est donnée dans le Tableau 3. L'anhydrite P1 est une

phosphoanhydrite de surface spécifique Blaine 4500 cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, la phosphoanhydrite P2 celle de surface spécifique Blaine 5300 cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, la F est une fluoroanhydrite neutralisée et enfin An est une anhydrite naturelle.

Les réactions d'hydratation commencent très rapidement avec l'activateur K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et relativement vite avec l'eau permutée pure. Dans le cas d'une anhydrite synthétique (valeurs non présentées ici), l'hydratation est plus lente mais la quantité de gypse formé est supérieure. L'étude réalisée par **El Hajjouji** permet d'affirmer que ces différences constatées proviennent essentiellement des impuretés ou hétérogénéités diverses contenues dans les échantillons d'anhydrite étudiés. Il affirme que toutes les parties du réactif solide n'ont pas la même réactivité, et donc que la première étape de la réaction peut s'y dérouler avec une intensité très différente.

D'après **Sievert** [41], ces résultats sont également confirmés par **Israel** [64] qui a trouvé qu'en présence de sulfate de potassium, l'hydratation de l'anhydrite en gypse est considérablement améliorée, et la morphologie des cristaux de gypse est modifiée. Cela s'explique par la formation d'un double sel à la surface de l'anhydrite.

Tableau 3 : Quantité de gypse formé en % en fonction du temps pour différentes anhydrites et différents activateurs (ep : eau permutée) [35]

| Activateur |     |                |                 |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |      |
|------------|-----|----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------|
| anhydrite  | t.  | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Li <sup>+</sup> | Cd <sup>2+</sup> | Mn <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Co <sup>2+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> | ep   |
| P1         | 7j  | 46.5           | 63              | 69              | 23               | 20.5             | 15               | 9.7              | 17.5             | 16               | 21.5             | 11.5             | 11   |
|            | 28j | 71             | 74.5            | 96              | 50               | 36.5             | 25.2             | 12               | 55               | 33.5             | 57.5             | 12               | 31.5 |
| P2         | 7j  | 20             | 20.7            | 29              | 29               | 26.5             | 17.5             | 9.5              | 33               | 26               | 22.5             | 17               | 9.5  |
|            | 28j | 26.5           | 50              | 52              | 42               | 40               | 30               | 16.5             | 53               | 45.5             | 39.5             | 20               | 15.5 |
| F          | 7j  | 77.5           | 76.5            | 75.5            | 40.5             | 39               | 36               | 15               | 45.5             | 41               | 57               | 27               | 31   |
|            | 28j | 82.5           | 98              | 83              | 68.5             | 68               | 68               | 46.5             | 72.5             | 74               | 78               | 35.5             | 53   |
| An         | 7j  | 31             | 55.5            | 41.2            | 24.7             | 31.5             | 42               | 18.7             | 52.5             | 44               | 32               | 46.5             | 10   |
|            | 28j | 42.5           | 71              | 62              | 44               | 44.5             | 70.5             | 36.5             | 73.5             | 67               | 50.5             | 70               | 23.5 |

#### 4.1.2.3. Conclusion

L'anhydrite, quelle que soit son origine, est un matériau largement utilisé dans le domaine du génie civil du fait que les caractéristiques mécaniques d'un béton d'anhydrite sont assez élevées.

D'après **El Hajjoui et Murat [42]**, la taille des pores, influencée par la taille des cristaux de gypse formés, est responsable des performances mécaniques. Et, la taille des cristaux de gypse formés est dépendante du type d'activateur utilisé. Alors que pour **Otteman et Riedel et al. (d'après Sievert [41])**, le développement des performances mécaniques pour un ciment d'anhydrite dépend du degré de déshydratation et d'hydratation.

La synthèse des travaux effectués permet de tirer plusieurs résultats fondamentaux :

- ⊗ L'activation d'une anhydrite semble s'effectuer de façon similaire quelle que soit l'origine de celle-ci.
- ⊗ L'hydratation peut être considérée comme un processus de dissolution – germination – croissance, dans lequel, la germination est l'étape la plus importante.
- ⊗ Le choix de l'activateur est un paramètre important : un cation monovalent (potassium) est plus réactif qu'un divalent (cobalt) ou un trivalent (aluminium) et plus généralement, les cations à faible  $z/r$  ( $z$  étant la charge du cation et  $r$  son rayon ionique) sont les plus efficaces au niveau de la germination du gypse.

Une corrélation entre le ratio  $z/r$  et le comportement mécanique peut également être établie.

Le Tableau 4 regroupe les résultats obtenus par **El Hajjoui [35]** pour la mesure des performances mécaniques (résistance en compression) et de quantité de gypse formé au bout de 7 jours et 28 jours d'hydratation dans l'eau permutée pure et avec différents activateurs.

Tableau 4 : Résistance mécaniques à la compression et pourcentage de gypse formé au cours de l'hydratation de l'anhydrite synthétique à 7 et 28 jours [35]

| Activateur | Echéance (jours) | Rc (MPa) | % gypse formé | Activateur   | Echéance (jours) | Rc (MPa) | % gypse formé |
|------------|------------------|----------|---------------|--------------|------------------|----------|---------------|
| $K^+$      | 7                | 45.7     | 70            | $Cu^{2+}$    | 7                | 32.6     | 62.5          |
|            | 28               | 64       | 75.7          |              | 28               | 28       | 75            |
| $Na^+$     | 7                | 42.4     | 74            | $Co^{2+}$    | 7                | 25.3     | 64            |
|            | 28               | 50       | 88            |              | 28               | 32.1     | 79.5          |
| $Li^+$     | 7                | 31.4     | 65            | $Ni^{2+}$    | 7                | 25.6     | 69            |
|            | 28               | 36       | 90            |              | 28               | 29.9     | 76            |
| $Cd^{2+}$  | 7                | 36       | 61            | $Mg^{2+}$    | 7                | 18.4     | 54            |
|            | 28               | 43       | 82            |              | 28               | 26       | 81            |
| $Mn^{2+}$  | 7                | 28.9     | 40.5          | $Al^{3+}$    | 7                | 20       | 46            |
|            | 28               | 35.3     | 72            |              | 28               | 26.2     | 65            |
| $Zn^{2+}$  | 7                | 25.7     | 65            | Eau permutée | 7                | 8.8      | 55            |
|            | 28               | 32.3     | 91            |              | 28               | 14.7     | 74.5          |



C'est avec l'activateur sulfate de potassium que les meilleures résistances sont obtenues et ce, quelle que soit l'échéance entre 7 jours et 28 jours.

A partir des constatations faites, la courbe reliant les résistances mécaniques et le ratio  $z/r$  ainsi que le pourcentage de gypse formé (Figure 62) permet de tirer deux conclusions intéressantes :

Il semble bien que le facteur  $z/r$  joue un rôle dans le durcissement de l'anhydrite, cependant, il ne semble pas y avoir de corrélation évidente entre les résistances mécaniques obtenues et le pourcentage de gypse formé dans le matériau.

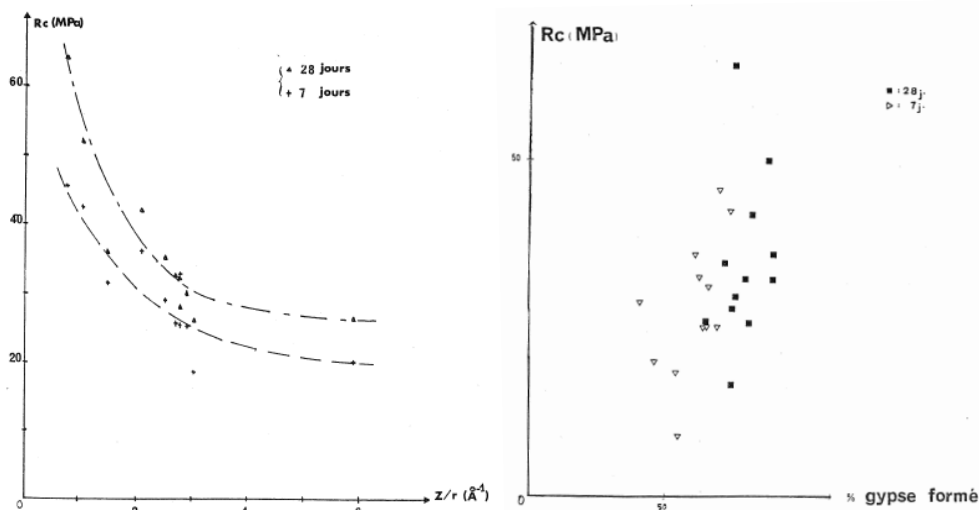


Figure 62 :  $R_c = f(z/r)$  et  $R_c = f(\% \text{ gypse formé})$  [35]

## 4.2. Hydratation du ciment alumineux seul ou en présence de laitier

Après une première partie introduisant les mécanismes d'hydratation des ciments alumineux, une seconde partie s'intéressera à l'hydratation du système binaire [Ciment Alumineux – Laitier].

### 4.2.1. Hydratation du ciment alumineux

Les ciments d'aluminate de calcium contiennent principalement de l'aluminate monocalcique (CA) et parfois du  $C_{12}A_7$  et/ou du  $CA_2$ . Le silicium peut également être présent en faible quantité sous la forme  $C_2S$  et/ou  $C_2AS$  (gehlenite). De faibles quantités de ferrite sont présentes sous la forme  $C_4AF$  [43]. Lors de son hydratation, les aluminates de calcium réagissent pour former des hydrates différents selon la température (Équation 19, Équation 20, Équation 21), thermodynamiquement stables ou non, intervient alors un phénomène de conversion [43, 45, 46, 47] (Équation 22, Équation 23). Le ciment utilisé dans cette étude est composé majoritairement de la phase  $C_{12}A_7$ , celle-ci réagit de la même façon que le CA (également pour la formation d'ettringite, détaillé plus loin [44]).

A faible température :  $CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$

Équation 19

A température intermédiaire :  $2CA + 11H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3$

Équation 20

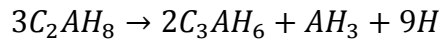
A haute température :  $3CA + 12H \rightarrow C_3AH_6 + AH_3$

Équation 21

L'hydrogarnet ( $C_3AH_6$ ) et la gibbsite ( $AH_3$ ) sont des hydrates d'aluminate de calcium thermodynamiquement stables. Les phases  $CAH_{10}$  et  $C_2AH_8$  sont quant à elles métastables et peuvent se convertir :



Équation 22



Équation 23

La conversion des hydrates s'accompagne de la formation d'un gel d' $AH_3$  et libère de l'eau. Le résultat de ce processus est l'augmentation de la porosité et la diminution des performances du matériau. Cependant, les ciments d'aluminate de calcium sont rarement utilisés seuls et le principal produit de réaction des systèmes composés de ciment alumineux et de sulfate de calcium est l'ettringite.

Le  $C_2AS$  (une autre phase présente dans les CAC) peut également réagir avec l'eau pour former des hydrates suivant une réaction lente :



Équation 24

#### 4.2.2. Hydratation du ciment alumineux en présence de laitier

---

La combinaison ciment alumineux – laitier est bénéfique sur le développement des performances mécaniques à long terme. En effet, des recherches effectuées par **Majumdar [53 - 54], Singh [55], Rayment [56]** sur divers ciments alumineux montrent que pour un béton contenant 50 % de ciment et 50 % de laitier, les résistances à la compression sont plus faibles au jeune âge que pour un béton de ciment alumineux pur, mais elles sont plus élevées à long terme.

Pendant l'hydratation, les phases  $CAH_{10}$  et  $C_2AH_8$  sont formées à température ambiante, la phase  $C_3AH_6$  est formée aux hautes températures et est graduellement remplacée par la stratlingite. Simultanément, une phase amorphe est formée à la surface des grains de laitier. Cette phase amorphe est une combinaison de gel de C-S-H et de gels riches en aluminium. [**Edmonds et al.**] [57 à 60]

Les hydrates formés pour des mélanges contenant différents ratios de ciment alumineux et laitier à différentes températures au bout de 90 jours sont [**Edmonds et al.**] [57 à 60]:

- ⊗ 80% CAC + 20% laitier
  - 5°C :  $CAH_{10}$
  - 40°C :  $C_3AH_6 + C_2ASH_8$  (faible quantité) +  $Al(OH)_3$  (faible quantité)
- ⊗ 50% CAC + 50% laitier
  - 5°C :  $C_2ASH_8 + CAH_{10}$  (faible quantité)
  - 40°C :  $C_2ASH_8 + C_3AH_6$
- ⊗ 20% CAC + 80% laitier
  - 5°C :  $C_2ASH_8$
  - 40°C :  $C_2ASH_8$

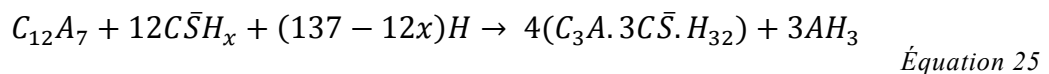
En présence d'une quantité adéquate de laitier, la phase responsable de la baisse des performances mécaniques ( $C_3AH_6$ ) est évitée. Un mélange de ce type permet, en plus, d'avoir une bonne durabilité, et de bonnes résistances aux divers agents agressifs.

### 4.3. Hydratation du liant ettringitique

Le sulfate de calcium est ajouté en excès dans notre système puisqu'il contribue à la formation d'ettringite provenant d'une part de la réaction avec le ciment alumineux et d'autre part à celle avec le laitier. Ainsi, un état de l'art est réalisé sur les mécanismes d'hydratation du liant ettringitique et sur la problématique d'expansion liée aux systèmes majoritaires en sulfate de calcium en présence ou non d'additifs.

#### 4.3.1. Formation d'ettringite et de ses dérivés

Le liant ettringitique est composé de ciment alumineux et de sulfate de calcium. Dans le cadre de cette étude majoritaire en sulfate de calcium, le ciment alumineux ne va pas s'hydrater seul. Le principal produit d'hydratation d'un tel liant est l'ettringite  $C_3A.3C\bar{S}.H_{32}$  :



Pour cette étude, le choix du sulfate de calcium s'est porté sur l'anhydrite, donc x est égal à 0 et le ciment alumineux est majoritairement composé de  $C_{12}A_7$ .

Ces systèmes sont utilisés dans l'industrie de la construction pour leur prise rapide et leurs performances mécaniques élevées à jeune âge.

L'ettringite est la structure la plus importante du groupe Aft ( $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ -tri). La formule générale de ce groupe de structure est  $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6.12H_2O]_2.X_3.yH_2O$  où X est une double charge négative comme  $SO_4^{2-}$  pour l'ettringite.

Le coefficient de solubilité de l'ettringite est faible ( $K_{ett}=4,9.10^{-44}$ ). Le taux de nucléation et l'accroissement du cristal dépendent de différents paramètres et en particulier, de la concentration en calcium dans la solution et du pH car le coefficient de sursaturation  $\beta$  dépend de ces deux paramètres :

$$\beta = (a_{Ca^{2+}})^6 * (a_{Al(OH)_4^-})^2 * (a_{SO_4^{2-}})^3 * (a_{OH^-})^4 / K_{ett}$$

L'ettringite se présente sous la forme de cristaux aciculaires à base hexagonale. Les atomes de calcium sont coordonnés par huit atomes d'oxygène, quatre proviennent des molécules d'eau et les quatre autres des groupements hydroxyles. Les atomes d'aluminium sont en coordination octaédrique avec des atomes d'oxygène des groupements hydroxyles. Ces octaèdres s'empilent par les arêtes le long de l'axe c avec trois polyèdres de calcium pour former des colonnes de formule empirique  $[Ca_3Al(OH)_6.12H_2O]^{3+}$  comme le montre la Figure 63 (a). Les canaux entre les colonnes contiennent des ions sulfate  $SO_4^{2-}$  (Figure 63 (b)) et des molécules d'eau.

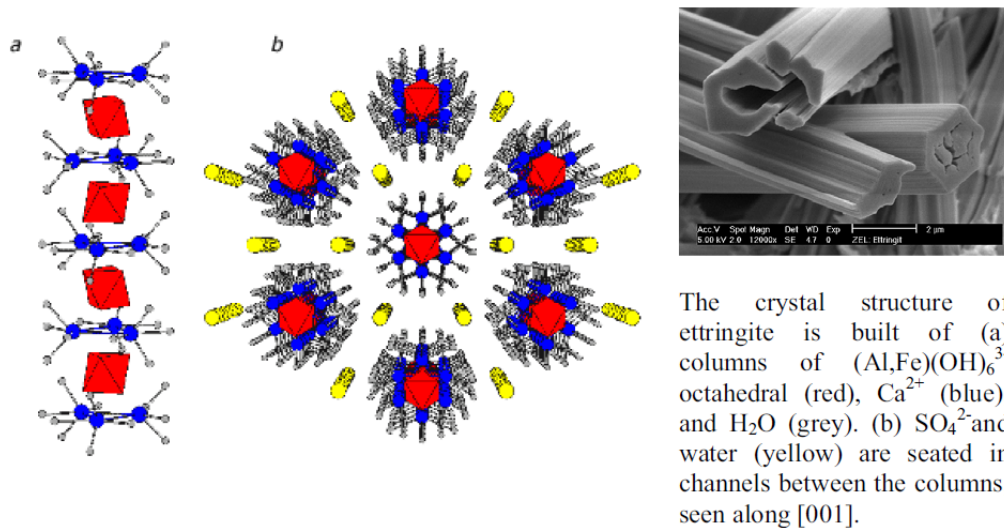


Figure 63 : Structure de l'ettringite [65]

La morphologie de l'ettringite peut être influencée par les additifs [48], l'espace disponible pour son développement [49] et par les conditions de cure [50].

Quand tout le sulfate disponible est consommé pour la formation d'ettringite, celle-ci réagit avec les aluminates de calcium restants pour former du monosulfoaluminate de calcium  $\text{C}_3\text{A.C}\$. \text{H}_{12}$ . Ce composé n'a pas lieu d'être formé dans cette étude en raison de l'excès de sulfate de calcium.

#### 4.3.2. Expansion des liants ettringitiques

Formuler un système majoritaire en sulfate de calcium peut engendrer la formation d'ettringite expansive par réaction sulfatique.

Différentes catégories d'ettringite, dépendant du moment où le minéral se forme et de son processus de formation dans le béton, ont été répertoriées dans le projet **GranduBé** [51] :

- l'ettringite de formation primaire (précoce) résultant de l'hydratation des aluminates de calcium en présence de gypse, qui ne provoque pas d'expansion ;
- l'ettringite de formation secondaire (tardive) provoquant de l'expansion qui peut résulter d'un apport important de sulfates venant du milieu extérieur mais également (plus rarement) par un excès de sulfates internes. Les dégradations se traduisent par une formation d'ettringite massive dans la pâte de ciment durcie ;
- l'ettringite de formation secondaire (tardive) ne provoquant pas d'expansion qui est due à la cristallisation de l'ettringite (primaire ou par formation différée) dans les espaces libres du béton (pores, fissures, interfaces pâte-granulats) à partir de la solution interstitielle. Cette ettringite ne possède pas un caractère expansif mais elle peut accompagner les phénomènes d'expansion par un processus de dissolution et de recristallisation dans les fissures d'ettringite ayant provoqué un gonflement ;
- l'ettringite de formation différée consécutive à une élévation de température subie par le béton au cours de son histoire. Cette ettringite doit être distinguée des autres formes d'ettringite par le fait qu'elle est obtenue par des processus de formation complexe : décomposition thermique (et/ou non formation) de l'ettringite primaire, (re)précipitation différée de microcristaux d'ettringite dans

la pâte de ciment hydratée générant des gonflements et une fissuration de celle-ci.

**Li et al. [52]** ont mis en évidence que dans les purs liants ettringitiques (composés de ciment alumineux et sulfate de calcium), c'est le ratio ciment alumineux sur sulfate de calcium qui va déterminer l'expansion ou non du système. En effet, au-dessus de la stœchiométrie, c'est-à-dire en cas d'excès de sulfate de calcium, l'expansion est importante. En dessous ou à la stœchiométrie, il n'y a pas ou peu d'expansion (Figure 64).

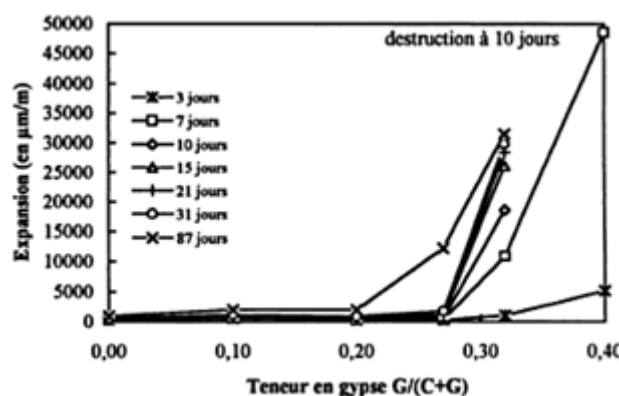


Figure 64 : Expansion du mélange de ciment alumineux (C) et de gypse (G) en fonction de la teneur en gypse [52]

Ils ont également démontré qu'apporter de l'eau, en stockant les éprouvettes sous eau, favorisait la formation d'ettringite secondaire et expansive mais uniquement dans le cas où le sulfate de calcium est en excès (Figure 65).

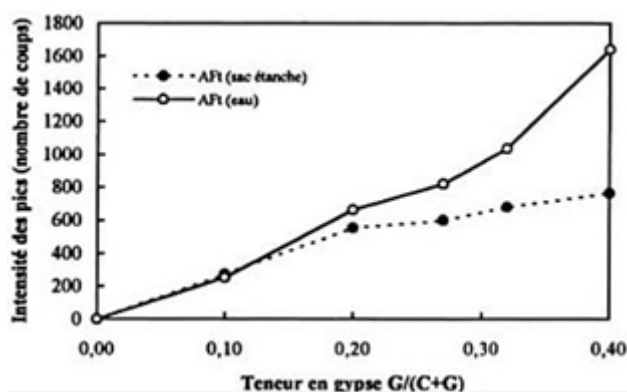


Figure 65 : Evolution de l'ettringite dans les mélanges analysés par DX [52]

Les additifs peuvent également provoquer l'expansion. En effet, **Mehta [61]** a montré qu'en présence de chaux, la cristallisation des ettringites est bloquée. Celles-ci apparaissent sous forme colloïdale et sont capables d'attirer un grand nombre de molécules d'eau ce qui provoque une répulsion interparticulaire et donc l'expansion. Pour les systèmes très majoritaires en anhydrite (plus de 90 %), il existe un dosage limite en chaux (de l'ordre de 1.5 % si la quantité de ciment alumineux majoritaire en CA est égale à 6 % et de l'ordre de 1.25 % si la quantité de ciment alumineux majoritaire en CA est égale à 7 %) pour lequel le système va expander et fissurer (Figure 66).

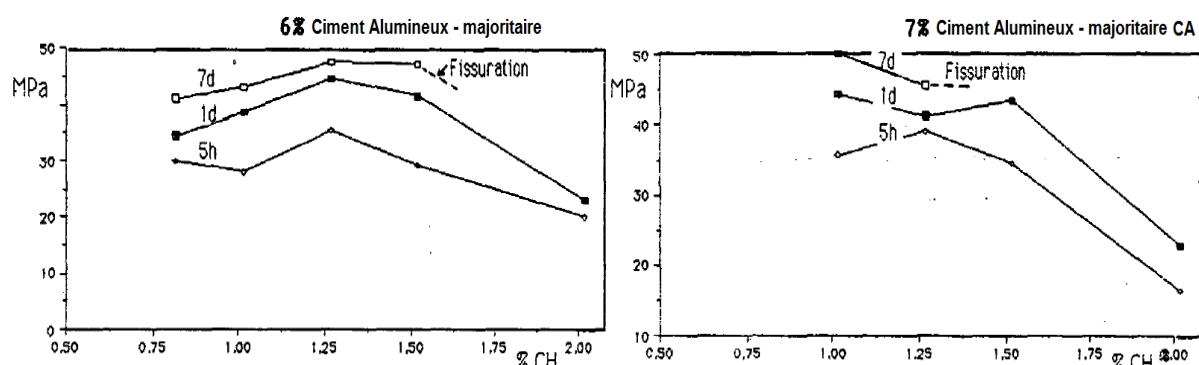


Figure 66 : Influence du dosage en chaux sur les résistances mécaniques et sur la fissuration [62]

#### 4.4. Hydrates susceptibles d'être formés lors de l'hydratation du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]

La littérature permet d'estimer les hydrates susceptibles d'être formés lors de la réaction d'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] en présence ou non du couple d'additifs (chaux + sulfate de potassium).

Lors de la dissolution des phases anhydres dans l'eau, des espèces ioniques vont passer en solution et précipiter pour former des phases hydratées (Tableau 5).

Tableau 5: Synthèse des hydrates susceptibles d'être précipités

| Phases anhydres      | Espèces ioniques [63]        |                               | Phases hydratées           |
|----------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| Laitier              | $\text{Ca}^{2+}$             | $\text{K}^{+}$                | <b>Gypse</b>               |
|                      | $\text{CaOH}^{+}$            | $\text{KSO}_4^{-}$            | <b>Syngénite</b>           |
|                      | $\text{Al}^{3+}$             | $\text{Mg}^{2+}$              | <b>Hydrotalcite</b>        |
| Anhydrite            | $\text{AlO}_2^{-}$           | $\text{H}^{+}$                | Stratlingite               |
|                      | $\text{AlOH}^{2+}$           | $\text{O}^{2-}$               | $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ |
| Mayénite             | $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$ | $\text{HSiO}_3^{-}$           | <b>C-S-H</b>               |
|                      | $\text{AlO}_4^{3-}$          | $\text{SiO}_3^{2-}$           | <b>Ettringite</b>          |
| Chaux                | $\text{HS}^{-}$              | $\text{H}_3\text{SiO}_4^{-}$  | Monosulfoaluminate         |
|                      | $\text{S}^{2-}$              | $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ | <b>AH<sub>3</sub></b>      |
| Sulfate de potassium | $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  | $\text{Si}^{2+}$              | $\text{CAH}_{10}$          |
|                      | $\text{SO}_4^{2-}$           |                               | $\text{C}_2\text{AH}_8$    |
|                      | $\text{HSO}_4^{-}$           |                               | $\text{C}_3\text{AH}_6$    |

(en gras : phases hydratées susceptibles d'être formées dans les conditions d'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] en présence de chaux et sulfate de potassium)

L'hydratation du système [laitier – sulfate de calcium] en présence du couple d'additifs permet la précipitation des phases : gypse, syngénite, hydrotalcite,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ , C-S-H, ettringite, monosulfoaluminate et  $\text{AH}_3$ .

L'hydratation du système [laitier – ciment alumineux] entraîne la formation des phases hydratées de type : stratlingite,  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  et  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .

L'hydratation du système [ciment alumineux – sulfate de calcium] permet la formation des phases : ettringite, monosulfoaluminate,  $\text{AH}_3$  et gypse.

Au global, pour l'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier], les hydrates susceptibles d'être formés sont : l'ettringite, le gypse, la syngénite, l'hydrotalcite, et les gels de C-S-H et d' $\text{AH}_3$ . Les autres phases hydratées ne peuvent précipiter dans le système ternaire car :

- La précipitation de  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  a lieu uniquement si le ratio  $\text{CaSO}_4$  sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est inférieur à 3. Au-delà, c'est l'ettringite qui est formée. Pour le système ternaire étudié, la quantité de  $\text{CaSO}_4$  est majoritaire donc le ratio  $\text{CaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  est toujours supérieur à 3 [29].
- La précipitation de monosulfoaluminate ne peut également avoir lieu car cette phase se produit uniquement si le sulfate de calcium est déficitaire, ce qui n'est pas le cas dans cette étude.
- La strätlingite ne peut être formée en présence de chaux [15].
- Et enfin, les phases  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  et  $\text{C}_3\text{AH}_6$  dépendent de la température de cure et l'ajout de sulfate de calcium dans le système va entraîner prioritairement la formation d'ettringite [43 - 47].

## 5 Conclusion

### Concernant le laitier seul

La littérature et l'étude exploratoire ont permis d'identifier un couplage de deux additifs permettant l'activation et l'hydratation du laitier dans des temps courts (inférieur à 6h). Ces additifs sont la chaux et le sulfate de potassium et sont usuellement employés dans la chimie de la construction.

Pour la compréhension des mécanismes, et afin d'émettre les scénarios d'hydratation du laitier en présence d'additifs, la réponse de divers composés a été évaluée dont voici une liste non exhaustive : acides carboxyliques, sulfates, carbonates, silicates, oxydes, hydroxydes, phosphates. Selon le pH de la solution d'additivation, trois comportements de la pâte de laitier se différencient :

- une prise pour un pH basique supérieur à 13 : l'hydroxylation de la structure vitreuse du laitier permet le passage en solution des oxydes formateurs du laitier ;
- une gélification pour un pH équivalent à 12 : ce niveau de pH est le même que celui du laitier seul, dans ce cas, le laitier ne semble pas attaqué ;
- un figeage pour un pH inférieur à 10 : l'hydrolyse de la structure vitreuse du laitier entraîne la formation d'un gel autour des grains de laitier qui agit alors comme une barrière diffusionnelle et bloque ainsi l'hydroxylation de la structure vitreuse.

### Concernant le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]

Les activateurs du laitier ne sont pas inertes vis-à-vis du sulfate de calcium et du ciment alumineux. Ainsi, trois réactions sont concomitantes et vont nécessiter un découpage du système afin de déconvoluer les différentes réactions et donc permettre l'identification des mécanismes d'hydratation et la compréhension de la microstructure et de la macrostructure.

Les trois réactions entrant en jeu sont :

- l'hydratation du liant ettringitique : afin d'estimer la réaction du liant, la mayénite ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) provenant du ciment anhydre sera quantifiée au cours du temps.
- l'hydratation du sulfate de calcium : l'ajout de chaux et de sulfate de potassium entraîne l'hydratation de l'anhydrite et la formation de gypse et de syngénite. Le

suivi de la syngénite sera un indicateur de la réactivité de l'anhydrite avec l'additivation. (Pour la suite des travaux, l'hydratation de l'anhydrite est notée, par abus de langage, catalyse de l'anhydrite).

- l'hydratation du laitier : dans ce cas, l'activation du laitier entraîne la formation d'ettringite, de silicate de calcium hydraté et de gibbsite. Ces hydrates sont communs à la réaction du liant ettringitique et sont généralement présents sous forme vitreuse. Le suivi et la quantification de ces hydrates est difficilement réalisable ainsi une étude permettant d'identifier une méthode pour suivre le laitier et sa consommation fera l'objet du chapitre 3.



## Références bibliographiques

- [1]  
ZEGHICHI L., MZEGHICHE B., MERZOUGUI A., L'influence de l'activation du laitier sur le comportement mécanique des bétons Labanese Science Journal, 8 (2007) 105-113
- [2]  
ALLIBERT M., GAYE H., GEISELER J., JANKE D., KEENE B.J., KIRNER D., KOWALSKI M., LEHMANN J., MILLS K.C., NEUSCHUTZ D., PARRA R., SAINT-JOURS C., SPENCER P.J., SUSAN M., TMAR M., WOERMANN E., Slag Atlas, 2<sup>nd</sup> édition, ed. Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), (2005) ISBN 978-3-514-00457-3
- [3]  
BARTON J., GUILLEMET C., Le verre, science et technologie, EDP Sciences, (2005) ISBN 2-86883-789-1
- [4]  
LOHBAUER U., Dental glass ionomer cements as permanent filling materials? Properties, limitations and future trends. Materials 3 (2010) 76-96
- [5]  
MUNIER I., Impact de la pollution atmosphérique urbaine sur l'altération de verres modèles de faible durabilité. Thèse Université de Paris XII (spécialité surface et interface, matériaux en évolution), (2000)
- [6]  
KOUASSI S.K., Etude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline. Thèse en cotutelle : Universités de Limoges et de Cocody-Abidjan, (2011)
- [7]  
KAMATH S. R., PROCTOR A., Silica gel from rice hull ash: preparation and characterization. Cereal Chemistry, 75(4) (1998) 484-487
- [8]  
PORTAL S., Corrosion de verres de silicate. Analyse texturale de la couche d'altération. Thèse Université de Montpellier II, (2010)
- [9]  
OUILI A., Contribution à l'activation des laitiers de hauts fourneaux Thèse Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1994)
- [10]  
GRAMBOW B., Corrosion of glass
- [11]  
DIAO Y., JIANG Y., WANG S., WANG C., Effect of acid treatment on surface morphology and strength of float glass under ultrasonic wave. Advanced materials research Vols 295-297 (2011) pp 1660-1664

[12]

OWENS CORNING, Renforcement en fibre de verre – Guide de résistance chimique. (2011)

[13]

BESSELES Y., GUY F., TROUVE G., Compositions pour le dépolissage du verre, bains d'attaque acide, procédé de dépolissage du verre et objets dépolis. Brevet Européen EP 1108773A1

[14]

JONES R.L., The corrosion of e-glass fibres in complexing organic acids. Advanced materials research. Vols 39-40 (2008) pp 311-316

[15]

DAIMON M., Mécanisme et cinétique de l'hydratation du ciment au laitier. Proceedings of the 7<sup>o</sup> international conference on the chemistry of cement, Paris, (1980)

[16]

ODLER I., Special Inorganic Cements Modern concrete technology 8 Edition Taylor&Francis ISBN 978-0-419-22790-8

[17]

VAN ROMPAEY G., Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré Thèse Université Libre de Bruxelles, (2006)

[18]

ALEXANDRE J., SEBILEAU J.L., Le laitier de haut fourneau, Ed. Centre technique et de promotion des laitiers, Paris (1988) ISBN 2-9503049-0-7

[19]

OUILI A., Contribution à l'activation des laitiers de hauts fourneaux Thèse Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1994)

[20]

BAKHAREV T., SANJAYAN J.G., CHENG Y.B., Alkali activation of Australian slag cements Cement and Concrete Research, 29 (1999) 113-120

[21]

JIAN-XIONG C., HAN-BIN C., PEI X., LAN-FANG Z., A study on complex alkali-slag environmental concrete College of Material Science

[22]

BELLMANN F., STARK J., Activation of blast furnace slag by a new method Cement and Concrete Research, 39 (2009) 644-650

[23]

FERNANDEZ-JIMENEZ A., PALOMO J.G., PUERTAS F., Alkali-activated slag mortars. Mechanical strength behaviour Cement and Concrete Research, 29 (1999) 1313-1321

[24]

BROUGH A.R., ATKINSON A., Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars. Part I. Strength, hydration and microstructure Cement and Concrete Research, 32 (2002) 865-879

[25]

ESCALANTE-GARCIA J.I., FUENTES A.F., GOROKHOVSKY A., FRAIRE-LUNA P.E., MENDOZA-SUAREZ G., Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis Journal of American Ceramic Society, 86 (1996) 2148-2153

[26]

SHI C., Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars Cement and Concrete Research, 26 (1998) 655-664

[27]

COLLINS F., SANJAYAN J.G., Early age strength and workability of slag pastes activated by NaOH and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Cement and Concrete Research, 28 (1998) 655-664

[28]

FERNANDEZ-JIMENEZ A., PUERTAS F., Alkali-activated slag cements : kinetic studies Cement and Concrete Research, 27 (1997) 359-368

[29]

SINGH M., GARG M., Activation of gypsum anhydrite-slag mixtures Cement and Concrete Research, 25 (1995) 332-338

[30]

PUERTAS E., FERNANDEZ-JIMENEZ A., BLANCO-VARELA M.T., Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate Cement and Concrete Research, 34 (2004) 139-148

[31]

REGOURD M., Structure et comportement des hydrates des ciments au laitier. Proceedings of the 7<sup>o</sup> international conference on the chemistry of cement, Paris, (1980)

[32]

SAUMYA T. ET SANKARANARAYANAN S.R., Spectroscopic analysis of slags – preliminary observations, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy (2004)

[33]

MOZGAWA W. ET DÉJÀ J., Spectroscopic studies of alkaline activated slag geopolymers. Journal of molecular structure Vols 924-926 (2009) 434-441

[34]

MIYATA S. ET OKADA A., Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties – The systems Mg<sup>2+</sup> - Al<sup>3+</sup> - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Clays and Clay minerals Vol 25 (1977) 14-18

[35]

EL HAJJOUJI A., Mécanisme d'activation de la réaction d'hydratation de l'anhydrite  $\text{CaSO}_4$  orthorhombique Thèse Institut national des sciences appliquées de Lyon, (1986)

[36]

MONTANARO L., DELMASTRO A., BACHIORINNI A., Effet du broyage sur la réactivité de l'anhydrite vis-à-vis de l'eau Powder Technology, 52 (1987) 93-99

[37]

MURAT M., FOUCAULT, Sulfates de calcium et matériaux dérivés Colloques internationaux de la R.I.L.E.M., (1977)

[38]

LESKOVICIENE V., SARLAUSKAITE I., NIZEVICIENE D., KYBARTIENE N., Influence of the gypsum dehydration temperature and alkali additives on the properties of anhydrite cement Science of Sintering, 42 (2010) 233-243

[39]

DALIGAND, Plâtre Techniques de l'ingénieur 16p.

[40]

MURAT M., EL HAJJOUJI A., COMEL C., Investigation on some factors affecting the reactivity of synthetic orthorhombic anhydrite with water. I. Role of foreign cations in solution Cement and Concrete Research, 17 (1987) 633-639

[41]

SIEVERT T., WOLTER A., SINGH N.B., Hydration of anhydrite of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$ ) in a ball mill Cement and Concrete Research, 35 (2005) 623-630

[42]

EL HAJJOUJI A., MURAT M., Strength development and hydrate formation rate. Investigation of anhydrite binders Cement and Concrete Research, (1987) 814-820

[43]

SCRIVENER K.L., CAPMAS A., Calcium aluminate cements, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, edited by Peter C. Hewlett, Elsevier, Oxford, (1998) 713-782

[44]

DAMIDOT D. ET AL., Effet of gypsum on  $\text{CA}$  and  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  hydration at room temperature, Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), South Africa, (2003)

[45]

SCRIVENER K.L., Historical and present day applications of calcium aluminate cements, Proceedings of the International Conference on Calcium Aluminate Cements (CAC), Heriot-Watt University, Edinburgh, Scotland, IOM Communications (2001) 3-23

[46]

BUSHNELL-WATSON S.M., On the cause of the anomalous setting behavior with respect to temperature of calcium aluminate cements, Cement and concrete research, vol 20 issue 5 (1990) 677-686

[47]

GEORGE C., Industrial aluminous cements, Structure and Performances of Cements, edited by P. Barned, Elsevier, London, (1983) 415-470

[48]

MOULIN E., SABIO S., BROYER V., Effect of SP type on ettringite morphology and on the rheology of Portland cement mortars as a function of type of added calcium sulfates, Proceedings of the twenty-third Annual International Conference on Cement Microscopy, (2001) 29-42

[49]

MEHTA P.K., Scanning electron micrography studies of ettringite formation, Cement and concrete research, vol 6 issue 2 (1976) 169-182

[50]

GLASSER F.P., The role of sulfate mineralogy and cure temperature in delayed ettringite formation, Cement and Concrete Composites, vol 18 issue 3 (1996) 187-193

[51]

GRANDUBE., Grandeurs associées à la durabilité des bétons. Editeur Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées ENPC ISBN-13 : 978-2859784256 (Juin 2007)

[52]

LI G., LE BESCOP P., BOURNAZEL J.P., Caractéristiques de l'ettringite dans l'expansion sulfatique : effets stérique et morphologie, Proceedings of the international RILEM conference, edited by J.P. Bournazl and Y. Malier, ISBN 2-912143-04-7, (1996) 77-97

[53]

MAJUMDAR A.J., EDMONDS R.N., SINGH B., Hydration of  $C_{12}A_7$  and granulated blast furnace slag Cement and Concrete Research, 19 (1989) 848-856

[54]

MAJUMDAR A.J., EDMONDS R.N., SINGH B., Hydration of Secar 71 aluminous cement in presence of granulated blast furnace slag Cement and Concrete Research, 20 (1990) 7-14

[55]

SINGH B., MAJUMDAR A.J., The hydration of calcium dialuminate and its mixtures containing slag Cement and Concrete Research, 22 (1992) 1019-1026

[56]

RAYMENT D.L., MAJUMDAR A.J., Microanalysis of high-alumina cement clinker and hydrated HAC/Slag mixtures Cement and Concrete Research, 24 (1994) 335-342

[57]

EDMONDS R.N., MAJUMDAR A.J., The hydration of  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  at different temperatures Cement and Concrete Research, 18 (1988) 473-478

[58]

EDMONDS R.N., MAJUMDAR A.J., The hydration of mixtures of monocalcium aluminate and blastfurnace slag Cement and Concrete Research, 19 (1989) 779-782

[59]

EDMONDS R.N., MAJUMDAR A.J., The hydration of monocalcium aluminate at different temperatures Cement and Concrete Research, 18 (1988) 311-320

[60]

EDMONDS R.N., MAJUMDAR A.J., The hydration of Secar 71 cement at different temperatures Cement and Concrete Research, 19 (1989) 289-294

[61]

MEHTA P.K., Mechanism of expansion associated with ettringite formation Cement and Concrete Research, 3 (1973) 1-6

[62]

Rapport interne Kerneos Mortier-mine à base d'anhydrite mosellane

[63]

CHARLOT G., L'analyse qualitative et les réactions en solution, édité par Masson & Cie, 5<sup>ème</sup> édition (1963)

[64]

ISRAEL D., Investigations into the relationship between the degree of hydration, flexural tensile strength and microstructure of setting anhydrite Zement-Kalk-Gips, 49 (4) (1996) 228-234

[65]

KIGHELMAN J., Hydration and structure development of ternary binder system as used in self-levelling compounds Thèse Ecole Polytechnique de Lausanne, (2007)

---

## Chapitre III

# Techniques pour le suivi et la quantification du laitier

## Introduction

La caractérisation intrinsèque du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] a montré que lorsque le matériau est soumis à un séchage, le laitier peut être assimilé à un filler, c'est-à-dire, que ses propriétés hydrauliques ne sont pas développées. En revanche, en cure endogène ou en cure sous eau, le laitier est hydraulique. Il apporte des performances mécaniques et contribue à éviter la fissuration, uniquement lorsque le ratio entre les différents constituants du système ternaire est adéquat. Ces résultats ont été confirmés par substitution du laitier par un filler inerte chimiquement.

Le suivi de l'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier], dans les conditions optimales d'hydratation, a mis en avant la différence de cinétique de réaction entre l'hydratation du liant ettringitique d'une part, et la réaction du laitier de haut fourneau d'autre part.

D'après la littérature, le laitier peut s'hydrater dans des temps courts en présence d'une source de sulfate de calcium [1 – 3], sa réaction entraîne la formation d'ettringite, de gels de silicates de calcium et d'aluminium hydraté. Ces hydrates sont similaires aux hydrates formés lors de l'hydratation du liant ettringitique, seuls les silicates de calcium hydratés sont propres à l'hydratation du laitier. Les composés choisis pour l'activation du laitier interviennent sur le type de mécanisme d'attaque de la structure vitreuse du laitier.

Cependant, l'additivation permettant l'activation du laitier n'est pas inerte vis-à-vis des autres constituants du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]. En effet, la chaux et le sulfate de potassium sont considérés comme des modificateurs de prise du ciment alumineux (selon leur dosage) et sont considérés comme des catalyseurs de l'hydratation du sulfate de calcium.

Pour identifier et comprendre les mécanismes d'hydratation ayant lieu dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier], il faut suivre et quantifier les phases anhydres et des phases hydratées.

Pour le ciment alumineux, le suivi de l'hydratation est réalisé par quantification de la consommation de la mayénite (principale phase anhydre du ciment alumineux choisi).

Pour le sulfate de calcium, son hydratation en présence d'additifs entraîne la formation de syngénite et de gypse. Ces hydrates sont facilement identifiables et quantifiables.

Lors de l'hydratation du laitier, de l'ettringite et des gels de silicates de calcium et d'aluminium sont formés. Quantifier l'ettringite et les gels d'aluminium n'est pas discriminant car l'hydratation du liant ettringitique produit également ces hydrates. Ainsi, l'objectif de ce chapitre est d'identifier des marqueurs de la réactivité du laitier. Cela passe par le suivi et la quantification du laitier, par des méthodes directes ou indirectes.

Ce chapitre est divisé en trois parties :

La première est consacrée à l'étude du comportement macroscopique du système [laitier – anhydrite – chaux – sulfate de potassium] d'un point de vue résistance mécanique et eau liée. La spectroscopie infrarouge est réalisée sur les systèmes afin de valider la réaction du laitier.

La deuxième partie traite du développement de méthodes pour le suivi et la quantification du laitier. Pour cela, un état de l'art est effectué et une étude applicative à l'aide de méthodes permettant de visualiser directement le laitier est réalisée. Il s'agit de



la calorimétrie différentielle à balayage et de la diffraction des rayons X à température ambiante et en température.

Enfin, en troisième partie, les produits d'hydratation de la réaction du système [laitier – anhydrite – chaux – sulfate de potassium] sont évalués au cours du temps et permettent donc de suivre indirectement la réaction du laitier. L'assemblage d'hydrates et la texturation du matériau ainsi formulé vont donner une information sur la réaction du laitier.

## 2 Réponse du système d'activateurs sur le comportement macroscopique et microscopique

Les essais portant sur l'activation du laitier ont mis l'accent sur la nécessité de coupler les activateurs pour accentuer l'hydratation du laitier. En comparant à l'action des activateurs pris séparément, l'action du couple [chaux + sulfate de potassium] sur le laitier se traduit par le début de prise accéléré, la résistance en compression à 24 heures plus importante et la quantité d'eau liée plus élevée (chapitre 2 – paragraphe 3).

Afin de favoriser l'activation sulfatocalcique du laitier et se rapprocher du contexte des travaux de thèse choisis, du sulfate de calcium est ajouté en faible quantité.

Le système est alors composé de laitier (85,5%), de chaux (3%), de sulfate de potassium (3%) mais aussi de sulfate de calcium anhydre (8,5%). Le rapport eau sur liant égal à 0,427 permet d'obtenir une pâte maniable sans ressuage ni ségrégation.

Le comportement macroscopique du système est évalué au cours du temps et en fonction de différentes conditions de conservation. Le comportement microscopique (eau liée et spectroscopie infrarouge) caractérise également le système majoritaire en laitier car l'eau liée donne une information quantitative sur les hydrates formés et la spectroscopie infrarouge donne une information qualitative sur la réaction du laitier par la modification de ses bandes Si-O.

### 2.1. Comportement macroscopique

La réaction du laitier s'accompagne d'un changement de couleur des éprouvettes, généralement au cœur des éprouvettes et parfois en surface selon la quantité de laitier ajouté au liant. Lors de la dissolution du laitier, des sulfures de fer FeS et de manganèse MnS se forment. Ces deux sulfures ont une couleur bleu-vert. L'intensité de la couleur ne peut pas être reliée à la quantité de laitier qui a réagi mais donne, néanmoins, une indication sur la dissolution de celui-ci. Les photos présentées en Figure 67 montrent l'évolution de la couleur en fonction du mode de conservation.



Figure 67 : Couleur des éprouvettes de mortier en fonction du mode de conservation

Les résistances en compression sont mesurées au cours du temps et en fonction des différentes conservations (Figure 68).

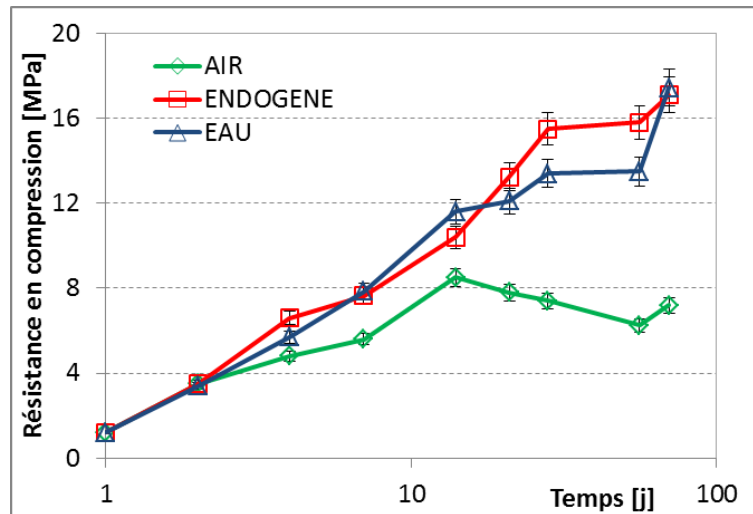


Figure 68 : Suivi des résistances en compression au cours du temps en fonction de différentes conservations (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$)

Jusqu'à 2 jours, quelle que soit le mode de conservation, la résistance en compression est la même. A 4 jours, les performances mécaniques se différencient en fonction des modes de conservation. C'est en évitant la dessiccation que les résistances sont les plus importantes. Ce comportement s'accroît au cours du temps. En cure endogène ou sous eau ; la résistance en compression est du même ordre de grandeur.

## 2.2. Comportement microscopique

Sur la Figure 69 est présentée l'eau liée mesurée au cours du temps et en fonction du mode de conservation. La perte de masse mesurée entre 30°C et 450°C est associée à l'eau liée afin d'englober tous les hydrates susceptibles d'être formés (cf. Annexe 4). Un arrêt d'hydratation à l'acétone réalisé avant les analyses thermiques permet de s'affranchir de la présence d'eau libre sur les thermogrammes.

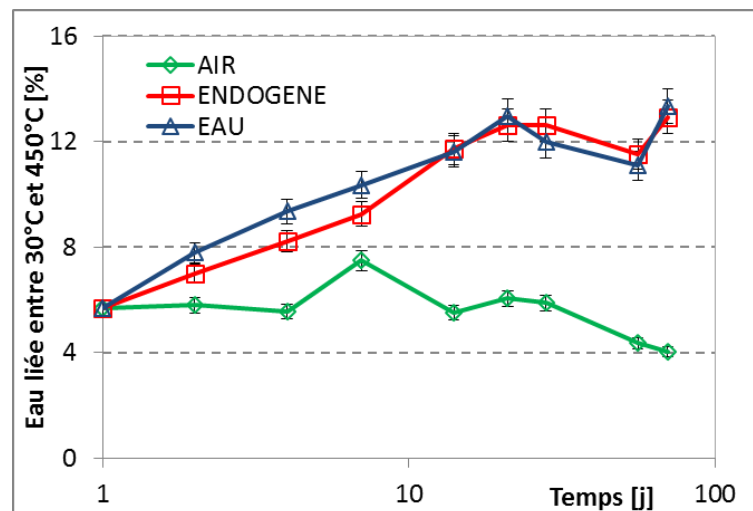


Figure 69 : Suivi de l'eau liée au cours du temps et en fonction de différentes conservations (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$)

Contrairement aux performances mécaniques, dès 2 jours, la quantité d'eau liée diffère selon le mode de conservation. En condition de séchage, l'eau liée est toujours plus faible qu'en conservant l'eau introduite au gâchage. Entre la cure endogène et la cure sous eau, la différence d'eau liée est faible comme cela est également le cas pour les performances mécaniques.

En traçant l'évolution de l'eau liée en fonction des performances mécaniques (Figure 70), une relation linéaire existe lorsque la dessiccation est empêchée (seul le comportement en endogène est tracé, sous eau, les performances mécaniques et les eaux liées sont du même ordre de grandeur qu'en cure endogène). Ainsi, la quantité d'hydrates formés, provenant de la réaction du système composé majoritairement de laitier, est reliée aux performances mécaniques. En condition de dessiccation, les performances mécaniques et l'eau liée ont tendance à augmenter puis à diminuer au cours du temps.

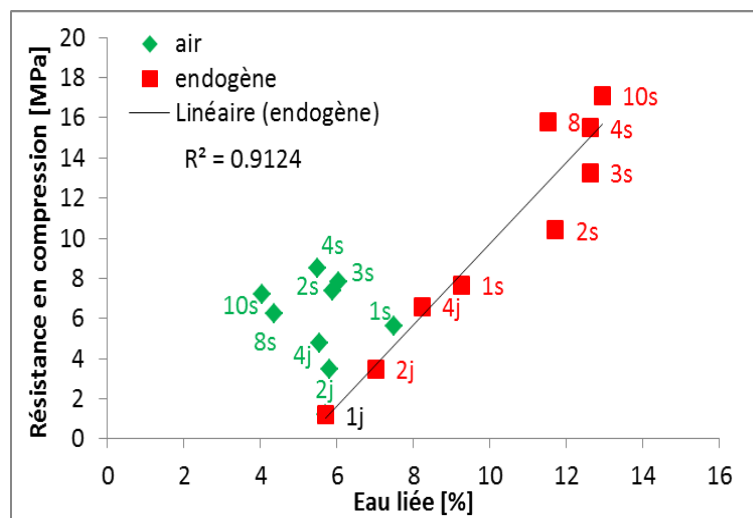


Figure 70 : Corrélation entre eau liée et performance mécanique (système : 85.5%L-8.5%C\$-3%CH-3%K\$)

Comme cela a été montré dans le chapitre 2 pour la recherche d'additifs permettant l'activation du laitier et par **Kouassi [6]** et **Saumya [5]**, la spectroscopie infrarouge est utilisée afin de visualiser l'activation du laitier, en condition de séchage et en condition endogène. Les bandes de vibrations et nombres d'onde associés du laitier et des hydrates sont donnés en annexe 4.

D'après **Allahverdi [4]**, l'affinement de la bande à  $960\text{ cm}^{-1}$  provient de la substitution du silicium par l'aluminium. L'activation du laitier entraîne la formation d'ettringite possible par les ruptures des liaisons Si-O et Si(Al)-O au sein du laitier. En analysant par infrarouge les pâtes de laitier additivé à différentes échéances de temps (Figure 71), la bande principale du laitier (centrée à  $910\text{ cm}^{-1}$ ) s'affine et ce, quel que soit le mode de conservation. Ces modifications sont en accord avec les observations d'**Allahverdi** et sont cohérentes avec les performances mécaniques et l'eau liée.

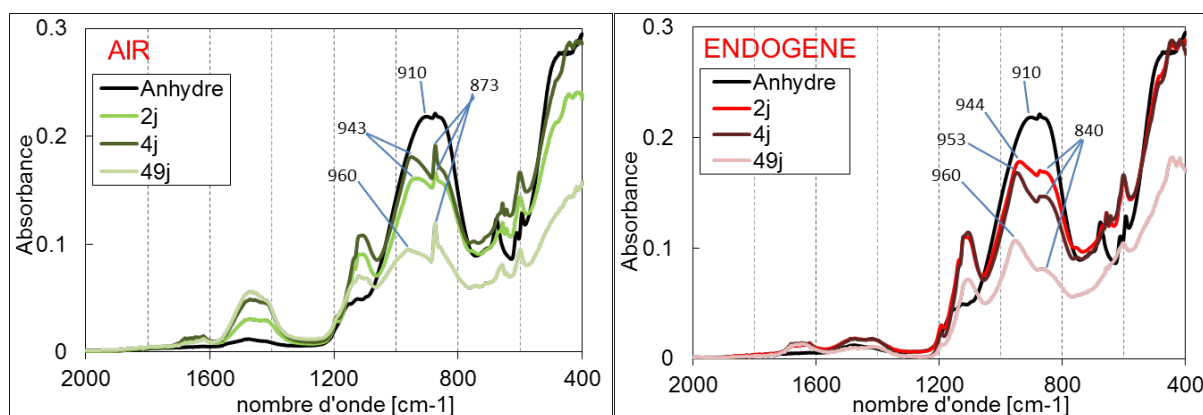


Figure 71 : Spectres infrarouge du système à différentes échéances de temps et en fonction du mode de conservation (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$)

En s'intéressant plus précisément aux spectres infrarouge, obtenus par le mode Attenuated Total Reflectance (à l'aide d'un spectromètre ThermoFisher Scientific IS50), en plus de l'affinement de la bande principale du laitier, celle-ci se déplace vers les plus grands nombres d'onde (en passant de  $910\text{ cm}^{-1}$  à  $960\text{ cm}^{-1}$ ) et un épaulement centré à  $860\text{ cm}^{-1}$  apparaît lorsque la dessiccation est empêchée. En conservant les éprouvettes à l'air, cet épaulement, s'il a lieu, est masqué par le pic des carbonates à  $873\text{ cm}^{-1}$ . Du fait de l'affinement de la bande du laitier, de l'épaulement apparaissant à  $860\text{ cm}^{-1}$  et de la présence (ou non) des carbonates, la quantification du laitier n'est pas réalisable. En revanche, il est possible de suivre les modifications intervenant dans la structure du matériau.

### 2.3. Conclusion

La formule choisie permet de s'assurer de l'activation du laitier. En conservation endogène, il y a une bonne analogie avec les résultats du chapitre 1. La différence de réactivité entre les conservations à l'air et en endogène se traduit par des performances mécaniques, des quantités d'eau liée différentes et également par une modification de la structure du laitier.

Cette formule constitue une base de travail intéressante pour caractériser les mécanismes d'activation du laitier.

Afin de quantifier le laitier et sa consommation, un état de l'art est réalisé et les techniques sont évaluées sur le système [laitier – anhydrite – chaux – sulfate de potassium].

## 3 Méthodes directes de suivi et quantification du laitier

Les méthodes directes de quantification du laitier sont utilisées pour calculer la quantité de laitier à l'état anhydre, afin d'évaluer les incertitudes propres aux différentes techniques, et à l'état hydraté, afin d'estimer la consommation du laitier.

Dans le Tableau 6 sont résumées les principales techniques évaluées et utilisées pour suivre et quantifier le laitier (dans le cas des travaux de **Van Rompaey [7]** et **Kocaba [8]**) ou les phases vitreuses (pour **Kouassi [6]**) ainsi que leurs avantages et limites.

*Tableau 6 : Méthodes utilisées pour quantifier les amorphes*

| Techniques   | Commentaires   |
|--|--|
| Ions en solution<br>Spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma (ICP-AES), Chromatographie ionique | (+)quantification de quasiment tous les éléments présents en solution<br>(+)indication sur la solubilisation du réseau vitreux<br>(-)préparation longue<br>(-)analyse uniquement en voie liquide<br>(-)développement d'une méthode en voie basique   |
| Spectroscopie Infrarouge   | (+)visualisation des modifications des bandes de vibration du laitier<br>(+)visualisation des hydrates<br>(-)non quantitatif<br>(-)juxtaposition des bandes  |
| Microscopie Electronique à Balayage, Cartographie  | (+)visualisation des phases anhydres et hydratées<br>(+)répartition et quantification de quasiment tous les éléments<br>(-)préparation longue pour les sections polies (pour l'analyse élémentaire)<br>(-)problème de préparation pour avoir un état de surface plan   |
| Analyse ThermoGravimétrique – Analyse Thermique Différentielle – Calorimétrie Différentielle à Balayage      | (+)visualisation et quantification de la dévitrification / cristallisation du laitier<br>(+)visualisation et quantification des hydrates<br>(-)cristallisation de certaines phases à la même température que le laitier<br>(-)juxtaposition de différents hydrates<br>(-)décarbonatation proche de la cristallisation du laitier |
| Dissolution sélective  | (-)utilisation de produit toxique (méthanol)<br>(-)nécessite d'être couplé avec l'ATD par exemple pour la quantification du laitier<br>(-)présence de phases non dissoutes qui induisent des erreurs importantes sur la quantification   |
| Calorimétrie   | (-)nécessite d'être calibrée avec une méthode externe  |

(+) avantages / (-) inconvénients

Le suivi des ions passant en solution lors de l'hydratation du laitier peut être réalisé sur l'eau de suspension (la suspension est ultra-filtrée afin de récupérer un filtrat absent de toute particule) ou sur l'eau de la solution poreuse (cette eau est récupérée après pressage de l'échantillon). La méthode habituelle de mesure par ICP est réalisée en voie acide. Ajouter une solution acide sur le filtrat ayant contenu du laitier entraîne la complexion du soufre en sulfure d'hydrogène (gaz nocif dégageant une odeur d'œuf pourri) et donc modifie les éléments à analyser. Pour éviter ce phénomène, une méthode de mesure par ICP par voie basique a été développée. Les filtrats sont conservés à 5°C jusqu'à l'analyse et la solution d'analyse est une solution de soude diluée.

La spectroscopie infrarouge est utilisée en transmission (réalisation de pastille dans du bromure de potassium) et en absorbance (l'échantillon est analysé brut, c'est-à-dire sans dilution dans le KBr). La transmission présente l'avantage d'une meilleure visualisation des bandes O-H de l'eau dans les grands nombres d'onde (entre 4000 et 3000 cm<sup>-1</sup>) et l'absorbance permet une meilleure déconvolution des bandes présentes dans les bas nombres d'onde (en dessous de 1800 cm<sup>-1</sup>).

La microscopie électronique à balayage couplée à la cartographie permet la visualisation de la morphologie des grains et l'analyse chimique élémentaire du matériau. Ces analyses nécessitent la préparation d'un échantillon plan, maintenu dans une résine permettant le polissage de celle-ci afin d'obtenir une section polie miroir.

Le laitier, et plus généralement le liant obtenu avec le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en sulfate de calcium ne permet pas l'obtention d'une section polie miroir. Le morceau d'échantillon à analyser n'est pas suffisamment maintenu dans la résine pour permettre le polissage de cette dernière. La différence de dureté entre la résine et l'échantillon ou au sein même de l'échantillon entraîne un arrachement des grains lors du polissage comme cela est visible sur la Figure 72. *(ces essais ont été réalisés par M. Thiery - Ecole des Mines de Douai)*

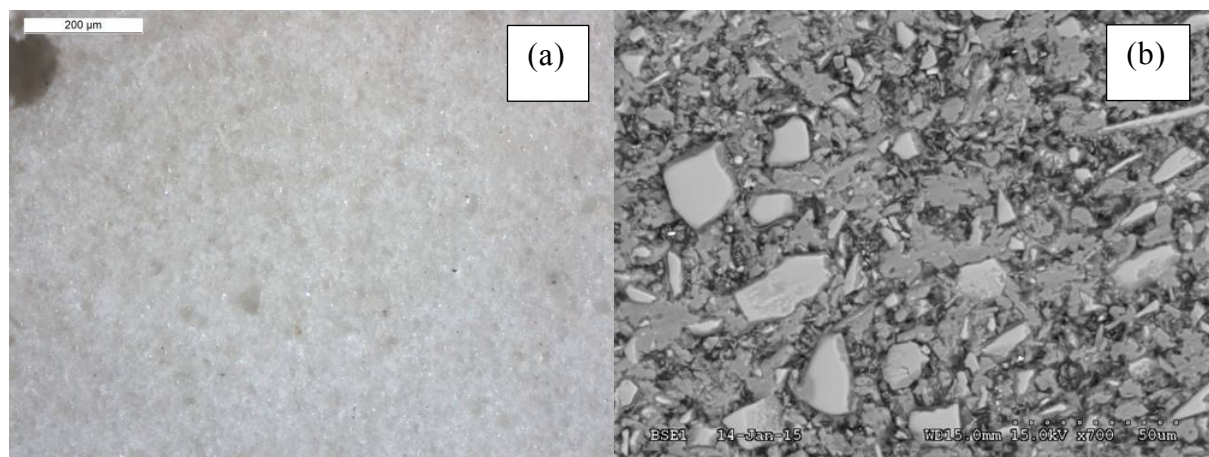


Figure 72 : Echantillon poli (a) observation à la loupe binoculaire, (b) observation au microscope électronique à balayage

Les analyses thermiques (ATG, ATD, DSC) sont utilisées pour la visualisation et la quantification du laitier. L'analyse thermogravimétrique donne une information sur l'évolution de la masse en fonction de la température et est associée à la déshydratation, la déshydroxylation, la décarbonatation... La calorimétrie différentielle à balayage mesure les différentes des échanges de chaleur entre un échantillon et une référence. Elle permet de déterminer les transitions de phases (température de transition vitreuse, de fusion, de cristallisation). Elles sont détaillées au paragraphe 3.1 et annexe 5.

La dissolution sélective est mise au point sur les ciments aux ajouts. Ces ciments sont composés de ciment Portland et de laitier. La dissolution sélective est utilisée pour dissoudre le ciment Portland et le couplage de cette technique avec l'analyse thermique différentielle permet la quantification du laitier.

La dissolution sélective n'a pas été étudiée dans ces travaux.

La calorimétrie ou microcalorimétrie permet la quantification du flux de chaleur induit par l'hydratation du liant. Cette méthode est utilisée pour des systèmes à base Portland ou Ciment Alumineux (Figure 73 (a)). Cette méthode doit être couplée à une autre technique afin d'identifier les phénomènes induisant une modification du flux de chaleur. En analysant le flux de chaleur du laitier (Figure 73 (b)), le flux de chaleur est nul, la modification du flux de chaleur pendant la première heure de suivi est due à la mise en place de l'ampoule dans le calorimètre. Ainsi, l'utilisation de la microcalorimétrie pour le suivi du laitier nécessiterait un développement approfondi de la méthode.

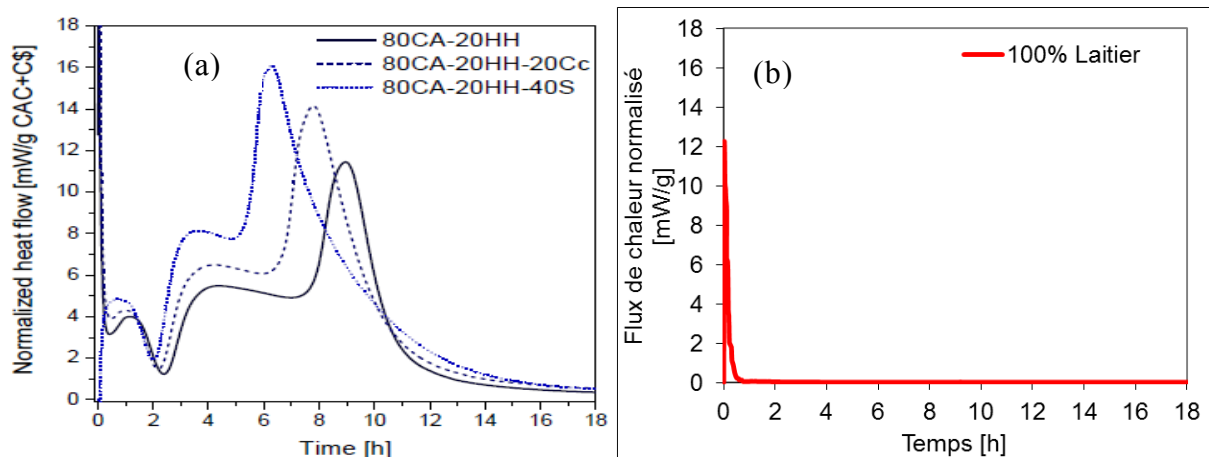


Figure 73 : Cinétiques d'hydratation des systèmes (a) majoritaire en Ciment Alumineux [9], (b) 100% laitier

Parmi ces méthodes, un focus est réalisé sur l'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage ainsi que sur la diffraction des rayons X à température ambiante et en température.

### 3.1. Quantification par estimation de la chaleur dégagée lors de la cristallisation du laitier

#### 3.1.1. Etat de l'art

Dans le cadre de ses travaux, **Van Rompaey** [7] a développé un suivi et une quantification du laitier à partir d'analyse thermique en se basant sur le fait que le laitier cristallise à température élevée (à partir de 800°C) en un phénomène exothermique. Ainsi, il est possible de calculer, à partir de l'aire sous-tendue l'exotherme de cristallisation, la fraction de laitier dans le ciment anhydre (référence) et celle, non hydratée, restante dans le ciment hydraté et activé, à différentes échéances de temps.

En pratique, pour évaluer le degré d'hydratation du laitier **Van Rompaey** [7] a préféré quantifier le second pic de cristallisation du laitier étant donné la mauvaise résolution du tracé du premier exotherme (Figure 74). Et, la présence, aux plus longues échéances de temps dans la même gamme de température que ce premier exotherme, d'une cristallisation des C-S-H nécessite également de faire ce choix alors qu'aucune autre phase du ciment, hydratées ou non, n'est définie par un effet thermique dans la gamme de température du second exotherme de cristallisation du laitier.



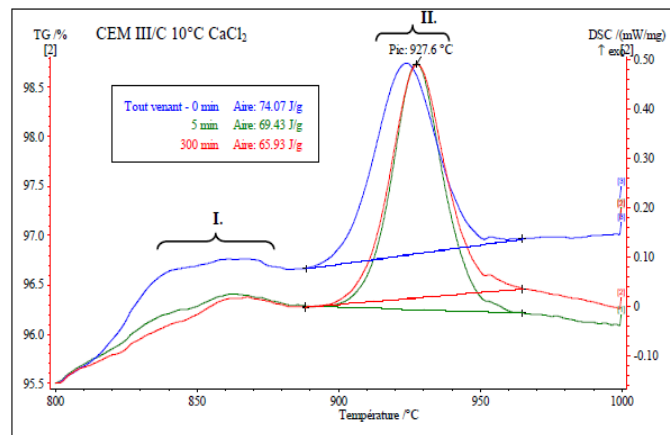


Figure 74 : Thermogrammes d'un ciment CEM III/C anhydre (tout venant courbe bleue) et hydraté à 10°C avec  $\text{CaCl}_2$ , pendant 5 min (courbe verte) et 300 min (courbe rouge). Premier et second exothermes, respectivement, I et II. [7]

L'aire sous le second exotherme de cristallisation diminue au cours de l'échéance de temps de cure en passant de  $\sim 74$  J/g à l'état anhydre (noté tout venant 0min) à  $\sim 69$  J/g à 5 min de cure et  $\sim 66$  J/g à 300 min de cure. Cette méthode de quantification de la cristallisation du laitier donne une information sur sa consommation au cours de la cure.

La mise au point de cette méthode a nécessité de calculer la reproductibilité de la mesure de la fraction de laitier non hydraté dans le ciment. L'erreur relative sur la valeur de la fraction de laitier cristallisée est estimée à 9%. **Van Rompaey** [7] insiste également sur le fait que ces mesures effectuées ne constituent pas des valeurs absolues du degré d'hydratation du laitier dans le ciment étant donné que l'ensemble des paramètres de cristallisation n'est pas pris en compte. En effet, dans le cas des ciments au laitier, la cristallisation des C-S-H influe sur le premier exotherme de recristallisation du laitier. Cependant, dans ses travaux, **Van Rompaey** porte en température un ciment au laitier contenant du ciment Portland et du laitier mais ne prend pas en compte la dévitrification du ciment Portland.

D'après **Ramachandran** [10], aux températures autour de 900°C, des phénomènes exothermiques provenant de la cristallisation de la bélite et de l'aluminoferrite sont présents.

Tableau 7: Températures de dévitrification du clinker Portland [10]

| Pic ATD       | Réaction                                 | Température |
|---------------|--|-------------|
| Endothermique | Nucléation du $\text{C}_3\text{A}$       | 650-770°C   |
| Exothermique  | Cristallisation du $\text{C}_3\text{A}$  | 700-890°C   |
| Endothermique | Nucléation du $\text{C}_4\text{AF}$      | 950°C       |
| Exothermique  | Cristallisation du $\text{C}_4\text{AF}$ | 980-1000°C  |
| Exothermique  | Cristallisation du $\text{C}_2\text{S}$  | 1130°C      |

### 3.1.2. Utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage pour la quantification du laitier Ecocem anhydre

En se basant sur ces essais de recristallisation du laitier, cette méthode a été appliquée au système défini pour ces travaux. Pour ce faire, étant donné que le ciment alumineux choisi contient une faible quantité de phase vitreuse qui pourrait complexifier



l'interprétation et la quantification des phénomènes exothermiques, la méthode est développée sur un système de laitier pur dans lequel des activateurs sont ajoutés et dont la formule est définie au paragraphe 2.

Dans un premier temps, une étude de reproductibilité sur le laitier seul est réalisée afin de définir les conditions de mesure.

L'échantillon à analyser, sous forme de poudre ( $<100 \mu\text{m}$ ) et pesé précisément (50,0 mg), est placé dans un creuset en alumine avec couvercle. Il subit une montée en température de  $10^\circ\text{C}$  par minute de  $30^\circ\text{C}$  à  $1100^\circ\text{C}$  sous atmosphère contrôlée (argon). Afin de s'assurer d'être en atmosphère inerte, après introduction du creuset dans le four, un vide d'air est réalisé.

Ces conditions analytiques sont adaptées à la quantification du laitier par calcul de l'aire sous les deux pics de recristallisation de celui-ci (l'aire est calculée entre  $820^\circ\text{C}$  et  $980^\circ\text{C}$ ) (Figure 75).

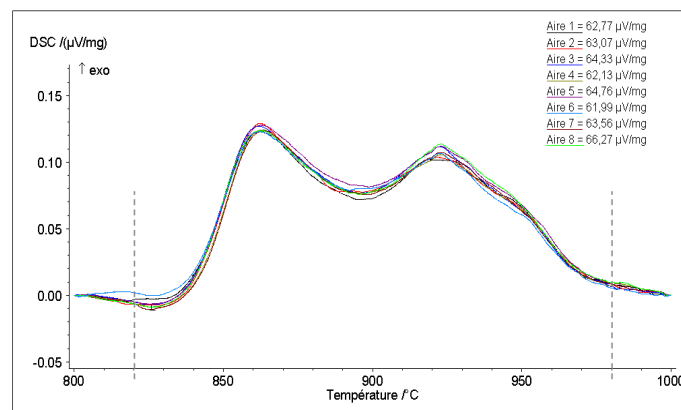


Figure 75 : Courbes DSC du laitier seul anhydre - Essais de répétabilité

Cette méthode de travail permet d'obtenir des résultats reproductibles. L'aire sous les pics de recristallisation du laitier est comprise entre 61,99 et 66,27  $\mu\text{V/mg}$ , soit une moyenne de 63,61  $\mu\text{V/mg}$  et un écart type de 1,45  $\mu\text{V/mg}$ .

Contrairement aux travaux de **Van Rompaey [7]**, l'aire est calculée sous les deux pics, comme cela est fait dans les travaux de **Michel [15]** qui obtient des résultats cohérents entre les performances mécaniques et la consommation du laitier.

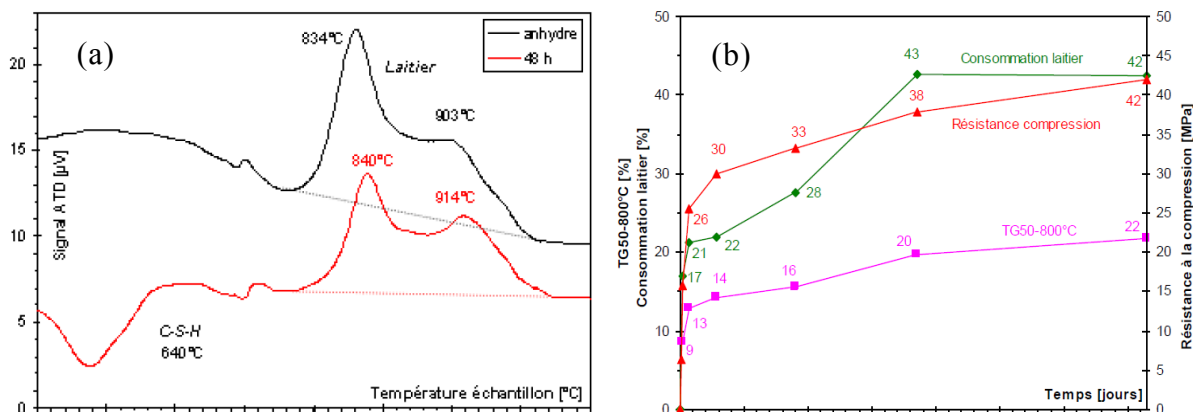


Figure 76 : Diagrammes ATD du 100% CEM L anhydre et hydraté 48 heures (a) & Evolution de la quantité d'eau liée, de la consommation du laitier et de la résistance en compression au cours du temps du 100% CEM L (b) [15]

Qu'en est-il lorsque cette technique de quantification est transposée au laitier hydraté ?

### 3.1.3. Utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage pour la quantification du laitier hydraté

La consommation du laitier est quantifiée en normalisant l'aire sous les pics de recristallisation du laitier hydraté à l'aire sous les pics de recristallisation du laitier anhydre selon le calcul [7] :

$$\text{Consommation du laitier} = \frac{\text{Aire du laitier anhydre} - \text{Aire du laitier hydraté}}{\text{Aire du laitier anhydre}}$$

Équation 26

En suivant par calorimétrie différentielle à balayage (Figure 77) la consommation du laitier (Figure 78), les résultats obtenus ne sont pas concordant avec la consommation du laitier. Quel que soit le mode de conservation, le calcul réalisé montre que la quantité de laitier augmente ou diminue au cours du temps. La précision de la mesure ne doit pas être suffisante pour qu'une relation existe entre l'aire évaluée et la consommation du laitier. Dès la première valeur, au démoulage, la consommation de laitier calculée est négative, signe que le mode de quantification n'est pas approprié.

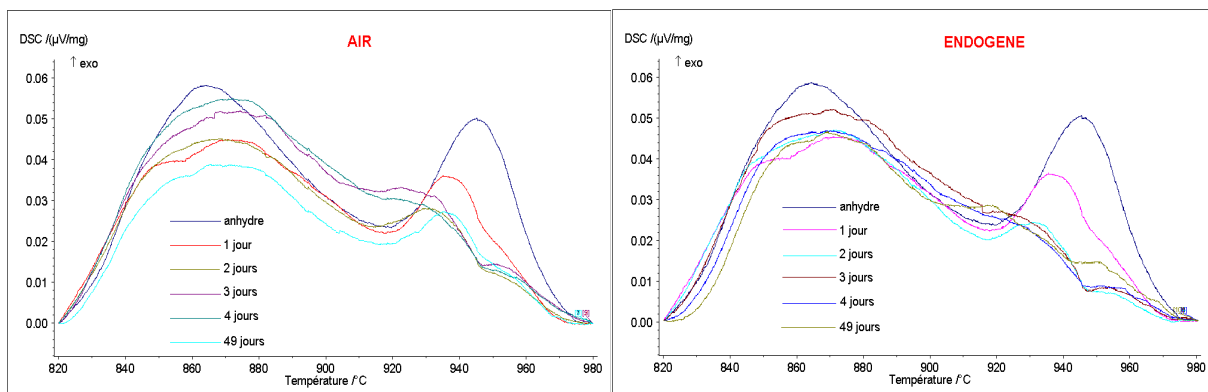


Figure 77 : Courbes DSC à l'air et en endogène du système hydraté (système : 85.5%L-8.5%C\$-3%CH-3%K\$)

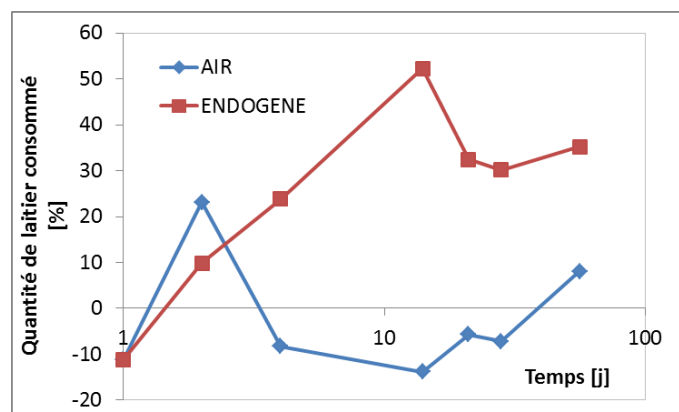


Figure 78 : Quantité de laitier consommé au cours du temps (système : 85.5%L-8.5%C\$-3%CH-3%K\$)

Contrairement aux travaux de **Van Rompaey** [7], il est impossible de quantifier uniquement le second exotherme de recristallisation du laitier car le pic est mal défini, les températures de recristallisation varient en fonction de l'échéance de temps et ce, quelle que soit le mode de conservation.

En s'intéressant plus précisément aux thermographes obtenus (Figure 77) et au calcul de quantité de laitier consommé (Figure 78) :

A 1 jour, la quantité de laitier présente dans le système est plus importante que la quantité ajoutée dans le système. Les additifs ajoutés au laitier (chaux, sulfate de potassium et sulfate de calcium) devraient être à l'origine de ce gain lors d'une formation d'une phase à haute température comme en témoigne l'épaulement à 840°C.

A 2 jours, les thermographes à l'air et en endogène sont similaires. La quantité de laitier consommé est la même. Ce résultat est en accord avec l'évolution de la résistance en compression dans le système.

Jusqu'à 14 jours, la quantité de laitier consommé augmente significativement dans le système conservé de façon endogène. A 14 jours, plus de 50 % de laitier est consommé. En condition de séchage, le laitier n'est pas consommé. L'évolution des résistances est reliée à l'évolution du laitier.

A 49 jours, le calcul du laitier montre qu'à l'air, le laitier est consommé alors qu'en endogène, la consommation du laitier diminue synonyme d'une « formation » de laitier, ce qui est impossible. Ce résultat n'est pas cohérent avec le suivi des résistances en compression et de l'eau liée si l'augmentation des performances mécaniques et de la quantité hydrates sont dus à la consommation du laitier.

### 3.1.4. Conclusion

Le suivi et la quantification du laitier Ecocem activé n'est pas réalisable par estimation des pics de cristallisation du laitier en calorimétrie différentielle à balayage. En effet, les résultats obtenus ne sont pas corrélés aux suivis de résistance et d'eau liée.

Il est possible que des phases intermédiaires, résultant de l'ajout des activateurs, viennent compromettre la quantification du laitier. En effet, en décomposant le système, pour le système [laitier + chaux], le second pic de cristallisation du laitier est bien défini ce qui n'est pas le cas dès l'ajout de sulfate de calcium (Figure 79). La perte de masse à haute température (entre 820°C et 1100°C) est négligeable pour le système [laitier + chaux] alors qu'elle atteint 2 % dans les systèmes contenant de l'anhydrite (Figure 79). Cette perte de masse, associée à la décomposition de l'anhydrite, devrait normalement avoir lieu à partir de 1150°C d'après **Newman [11]** : la présence de 30% d'alumine, 43% de silice ou 35% de kaolin engendre une diminution de la température de décomposition de l'anhydrite en CaO et SO<sub>3</sub> à, respectivement, 1350°C, 1275°C et 1150°C. Pour le couplage (laitier + anhydrite + chaux + sulfate de potassium), la température de décomposition de l'anhydrite semble moins élevée.

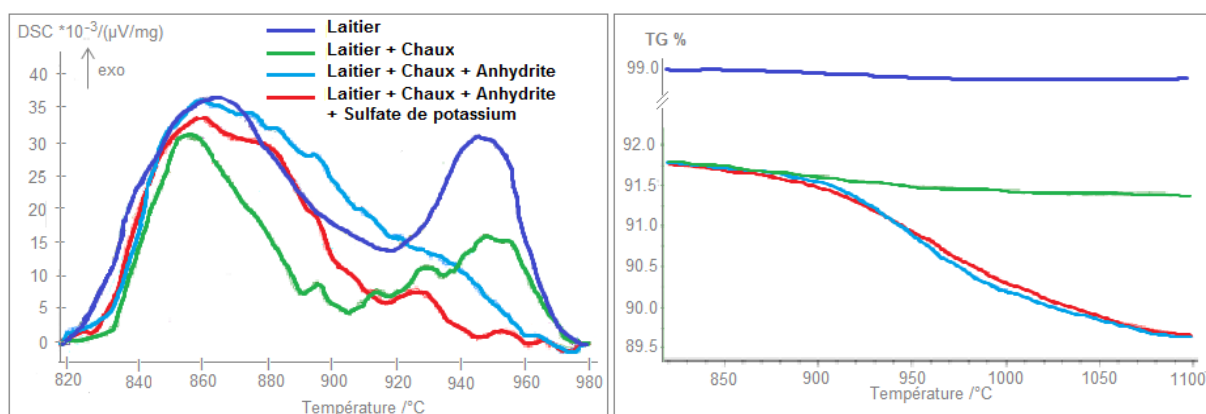


Figure 79 : Courbes DSC et ATG des systèmes [Laitier + Anhydrite + Chaux + Sulfate de potassium], [Laitier + Anhydrite + Chaux], [Laitier + Chaux] et [Laitier] hydratés 14 jours – cure endogène

Un autre problème à prendre en considération lors de la quantification de l'aire sous les pics de recristallisation du laitier est le positionnement de la ligne de base. D'après **Kocaba [8]**, sur un ciment au laitier hydraté pendant 7 jours, deux lignes de base qui semblent appropriées et réalisées à l'aide d'un algorithme entraînent deux degrés de consommation différents du laitier (Figure 80).

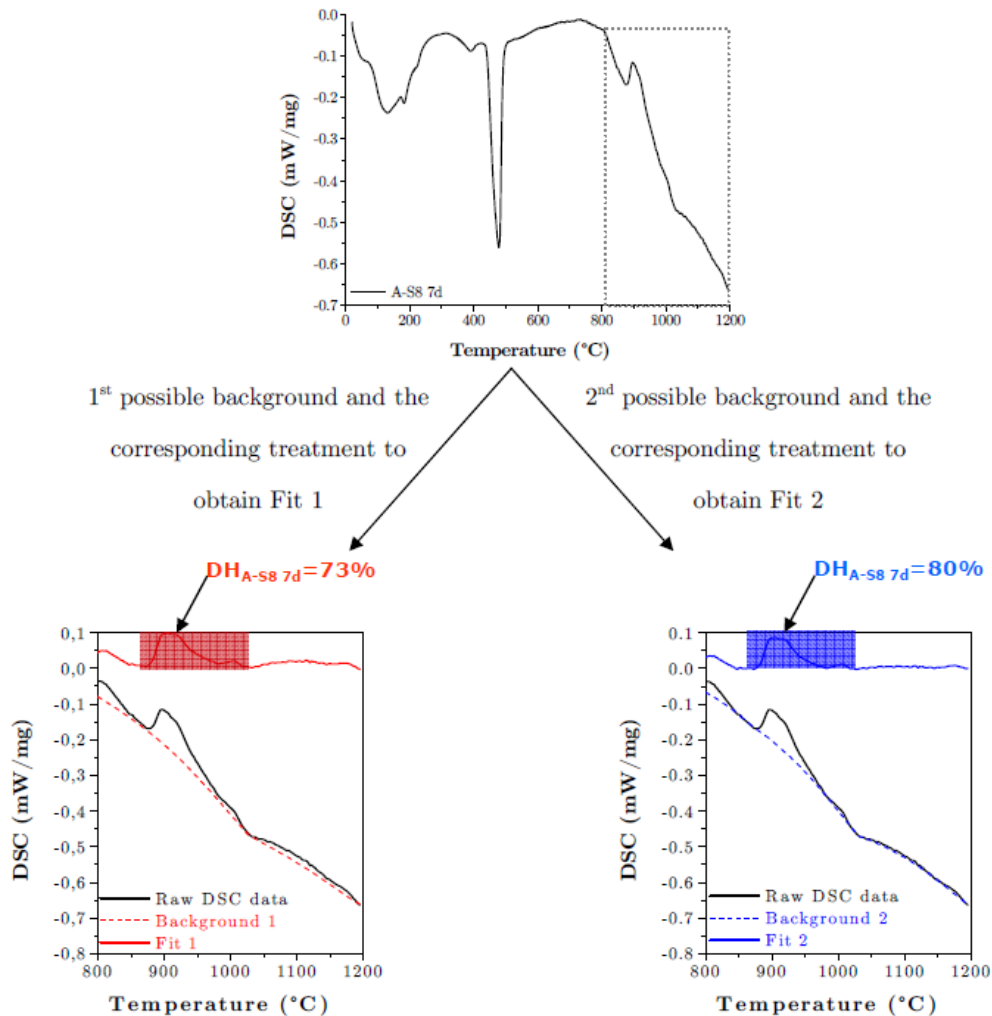


Figure 80: Méthodes de détermination de la ligne de base et impact sur la quantification du laitier [8]

### 3.2. Utilisation de la diffraction des rayons X pour la quantification du laitier Ecocem

Au vu de l'étude réalisée, l'utilisation d'additifs et la précision de l'appareil rendent la calorimétrie différentielle à balayage mal adaptée au suivi et à la quantification du laitier dans le système [laitier - sulfate de calcium - chaux - sulfate de potassium]. Ainsi, une autre approche pour suivre la cristallisation du laitier en température est la diffraction des rayons X. Avant de s'intéresser à la recristallisation du laitier en température, une première approche consiste à quantifier le laitier et sa réaction par la méthode Rietveld.

### 3.2.1. Quantification par la méthode Rietveld

La méthode de calcul Rietveld, usuellement utilisée pour quantifier les anhydres et les hydrates présents dans un mélange, ajuste l'ensemble du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre) et les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques et paramètres de déplacement) et microstructuraux (taille et déformation des cristallites) de l'échantillon. Ainsi, le calcul réalisé ne prend en compte que les composés minéraux choisis dans le modèle de calcul. La somme des différentes phases est égale à 100 %. Si une phase cristallisée n'est pas considérée dans le modèle ou si une phase amorphe est présente, elles ne seront pas quantifiées et donc la quantification des autres constituants sera faussée car surestimée.

Le calcul du g-factor, développé à l'université d'Erlangen et transposé chez Kerneos [12], à partir de la méthode de l'affinement Rietveld permet d'évaluer la proportion absolue des minéraux présents dans un échantillon en prenant en compte une référence externe à l'appareil. Cette référence externe permet de calculer un « coefficient de machine » appelé g-factor qui permettra de corriger la quantification obtenue par la méthode Rietveld. Pour un calcul au plus près de la réalité, il faut créer un modèle de diffraction pour les différents constituants amorphes du système. Dans le cas de la réaction d'hydratation du laitier avec un liant ettringitique, les différentes phases amorphes à prendre en considération sont : le laitier, l'eau, les gels de silicates de calcium, les gels d'aluminium et l'hydrotalcite.

#### Calcul du modèle DX

La théorie de diffraction des rayons X sur poudre est bien comprise et formalisée, de sorte que lorsque la structure d'un composé cristallisé est connue, son diagramme de diffraction des rayons X peut être complètement calculé. L'Équation 27 donne l'expression pour calculer l'intensité du modèle (I) d'un produit poly-cristallin à une position  $2\theta_i$ .

$$I_i^{calc} = \sum_{n=1}^{Nphases} S_n \sum_{k=1}^{Klines} L_k \cdot |F_{k,n}|^2 \cdot S(2\theta_i - 2\theta_{k,n}) \cdot P_{k,n} \cdot A + bkg_i$$

Équation 27

Où :

$S_n$  : facteur d'échelle (scale factor)

$L_k$  : facteur de Lorentz-polarisation

$|F_{k,n}|$  : facteur de structure (incluant les effets des déplacements atomiques)

$S(2\theta_i - 2\theta_{k,n})$  : décrit la fonction de profil des pics

$P_{k,n}$  : facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle

A : fonction de correction de l'absorption et/ou de la microabsorption

$bkg_i$  : intensité du bruit de fond à la position  $2\theta_i$

#### Concentration Rietveld

Pour obtenir des proportions de phase dans un mélange de phases cristallines, le calcul des itérations ci-dessus est effectué pour faire correspondre les données expérimentales et une valeur  $S_n$  est obtenue pour chaque phase n. Il est alors possible de calculer la quantité massique relative de chaque composé p en utilisant l'équation :

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{n=1}^{NPhases} S_n(ZMV)_n}$$

Équation 28

Où, dans une maille élémentaire :

Z : nombre d'unités de formule

M : masse de l'unité de formule

V : volume de la cellule

Tous ces calculs ne sont pas accessibles dans le logiciel de calcul Rietveld, mais le pourcentage relatif des phases quantifiées est facile à obtenir.

#### Méthode du g-factor

Une fois les modèles créés et le calcul par Rietveld réalisé, il suffit de relever les valeurs du facteur d'échelle (scale factor  $S_n$ ) et de recalculer la proportion réelle des phases dans le mélange en utilisant un coefficient de machine, g-factor. Pour mesurer ce g-factor, une expérience Rietveld est faite sur un produit pur. La proportion absolue de ce produit étant connue et égale à 100 %, le facteur d'échelle  $S_n$  permet d'évaluer le coefficient machine g à l'aide de l'Équation 29 :

$$W_n^{absolute} = S_n \frac{\rho_n V_n^2 \mu_{sample}^*}{g}$$

Équation 29

Où :

$W_n$  : fraction massique de la phase n

$S_n$  : Rietveld scale factor de la phase n

$P_n$  : densité de la phase n

$V_n$  : volume cellulaire unitaire de la phase n

$\mu^*$  : coefficient d'atténuation massique de l'échantillon

g : coefficient de machine

Une fois le g-factor connu, la proportion absolue d'un composé dans un échantillon peut être évaluée : un affinement Rietveld (même partiel, comme cela est le cas pour ces travaux) est effectué sur l'échantillon à étudier.

Ainsi, sur le système hydraté de laitier en présence d'activateurs, relever les valeurs du scale factor, de la phase « laitier » va donner une indication qualitative sur la consommation du laitier. Les valeurs obtenues sont présentées sur la Figure 81 et montrent que les proportions de laitier sont similaires quelle que soit la condition de conservation.

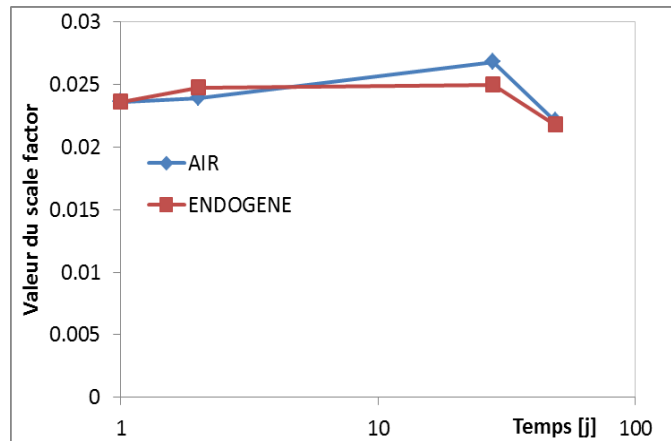


Figure 81 : Scale factor en fonction du temps pour les différentes conservations (système : 85.5%L-8.5%C\$-3%CH-3%K\$)

Cette méthode de quantification du laitier n'est pas adaptée car toutes les phases amorphes ne sont pas prises en considération et induisent alors en erreur le calcul Rietveld et donc la méthode d'affinement. La difficulté de l'utilisation de cette méthode repose sur le fait qu'il faut réussir à créer des filtres pour chaque constituant du système à l'état anhydre et à l'état hydraté. Dans le cas de l'hydratation du système [laitier – sulfate de calcium – chaux – sulfate de potassium], les phases amorphes à modéliser sont : le laitier, l'eau, les gels de C-S-H et d'AH<sub>3</sub>. Il faudrait ainsi coupler cette technique à, par exemple, la Résonance Magnétique Nucléaire afin d'identifier la stœchiométrie des phases C-S-H pour créer un filtre approprié.

Une autre technique pour quantifier le laitier consiste à suivre sa recristallisation en température à l'aide de la diffraction des rayons X. En effet, cuit à haute température (à partir de 800°C), le laitier cristallise et sa quantification par identification des phases cristallines doit être possible.

### 3.2.2. Mise en place du protocole de caractérisation par diffraction des rayons X en température

Les travaux de **Van Rompaey** [7] permettent un lien entre le comportement de recristallisation du laitier par analyse thermique différentielle et la cristallisation en merwinite, akermanite – melilite observées par diffraction des rayons X. Pour cela, à chaque phénomène identifié sur la Figure 82, il a fait subir à l'échantillon de laitier une cuisson au four avant de l'analyser par diffraction des rayons X et émet les commentaires suivants :

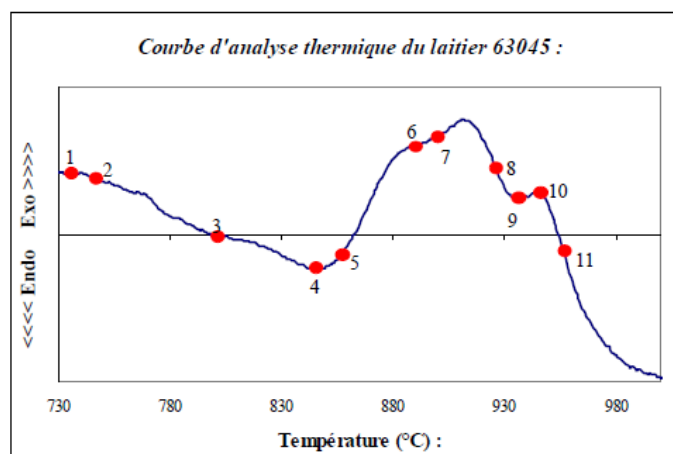


Figure 82 : ATD du laitier [7]

1. **734°C** : à cette température, l'échantillon ne présente pas de différence par rapport à l'échantillon « tout-venant » (Tout venant : échantillon de CEMIII/C). Toutefois, nous avons voulu procéder à un traitement thermique supplémentaire, puisque l'échantillon a été maintenu à cette température pendant 72 heures. Cette température correspond, plus ou moins, à la température de transition du verre (T<sub>g</sub>). Ce traitement vise donc à favoriser la germination plutôt que la croissance cristalline. Le diagramme de diffraction de la Figure 83 permet l'identification de 2 phases : la merwinite et l'akermanite-melilite. Ces minéraux sont présents dans cet échantillon dans des proportions similaires.

2. **746°C** : seule la merwinite cristallise à cette température. La comparaison du diagramme de diffraction de l'échantillon chauffé à cette température avec celui de l'échantillon « tout-venant » coïncide parfaitement.
3. **800°C** : on peut observer la cristallisation d'une merwinite, probablement métastable, et cristallisation d'une akermanite-melilite. La première phase est bien plus abondante et ce, probablement en raison de la présence de domaines de composition dans le verre favorisant sa cristallisation.
4. **845°C** : début du premier exotherme de cristallisation.
5. **858°C** : la merwinite, métastable, disparaît au profit de l'akermanite-melilite (diagramme de diffraction Figure 84).
6. **890°C** : l'akermanite-melilite est la phase majeure. La fraction résiduelle de merwinite, correspond probablement à celle présente dans l'échantillon original avant le traitement thermique. La soustraction du bruit de fond effectuée sur le diagramme de diffraction (Figure 84) indique la présence d'une phase amorphe résiduelle.
7. **902°C** : cette température correspond à un épaulement de la courbe. La diffraction ne permet pas d'identifier un changement significatif des phases cristallines. Par contre, une modification de la croissance cristalline (surface > volume) pourrait expliquer ce phénomène.
8. **927°C** : aucune variation au point de vue des phases cristallisées par rapport au point précédent n'est observée à cette température.
9. **936°C** : début du second exotherme de cristallisation. La diffraction des rayons X permet de mettre en évidence la cristallisation d'une troisième phase : la monticellite ( $\text{CaMgSiO}_4$ ). Celle-ci provient de la cristallisation du verre résiduelle (II) composé essentiellement de calcium et magnésium en excès, non incorporé dans la merwinite et l'akermanite-melilite.
10. & 11. **946 – 955°C** : cristallisation totale de l'échantillon – dernière étape de la dévitrification.



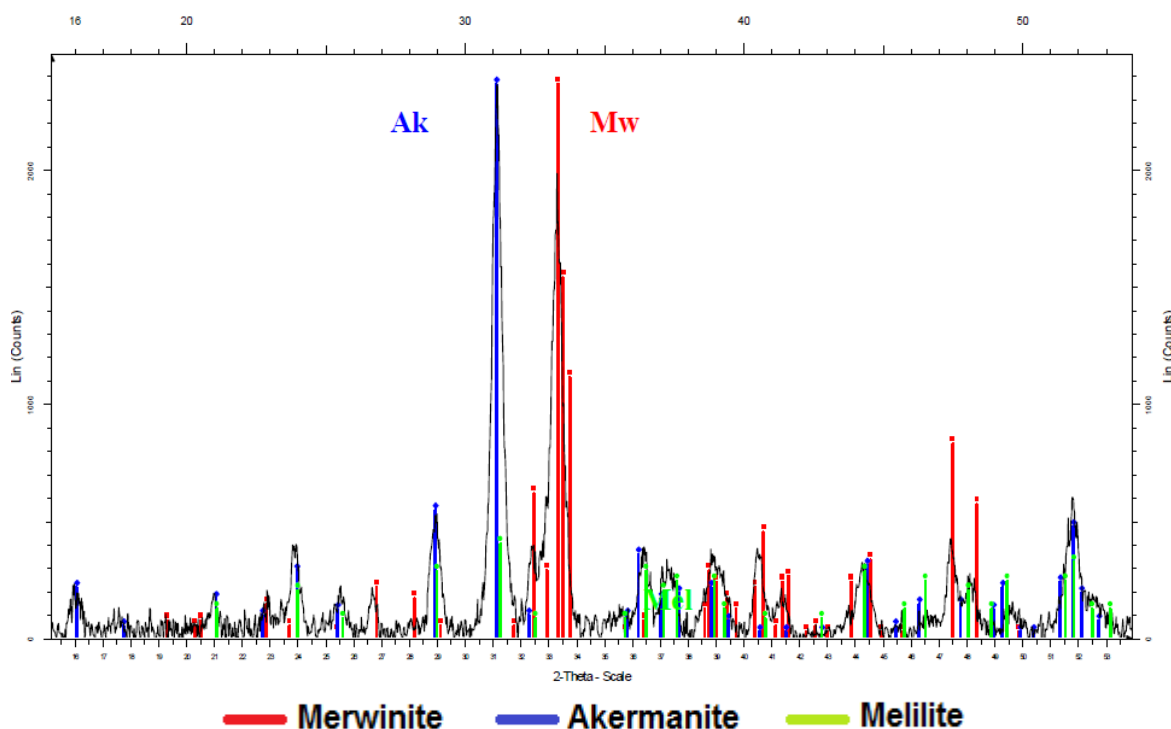


Figure 83 : Traitement thermique du laitier à la température de transition vitreuse ( $T_g \approx 734^\circ\text{C}$ ) pendant 72 heures puis analyse par diffraction des rayons X [7]

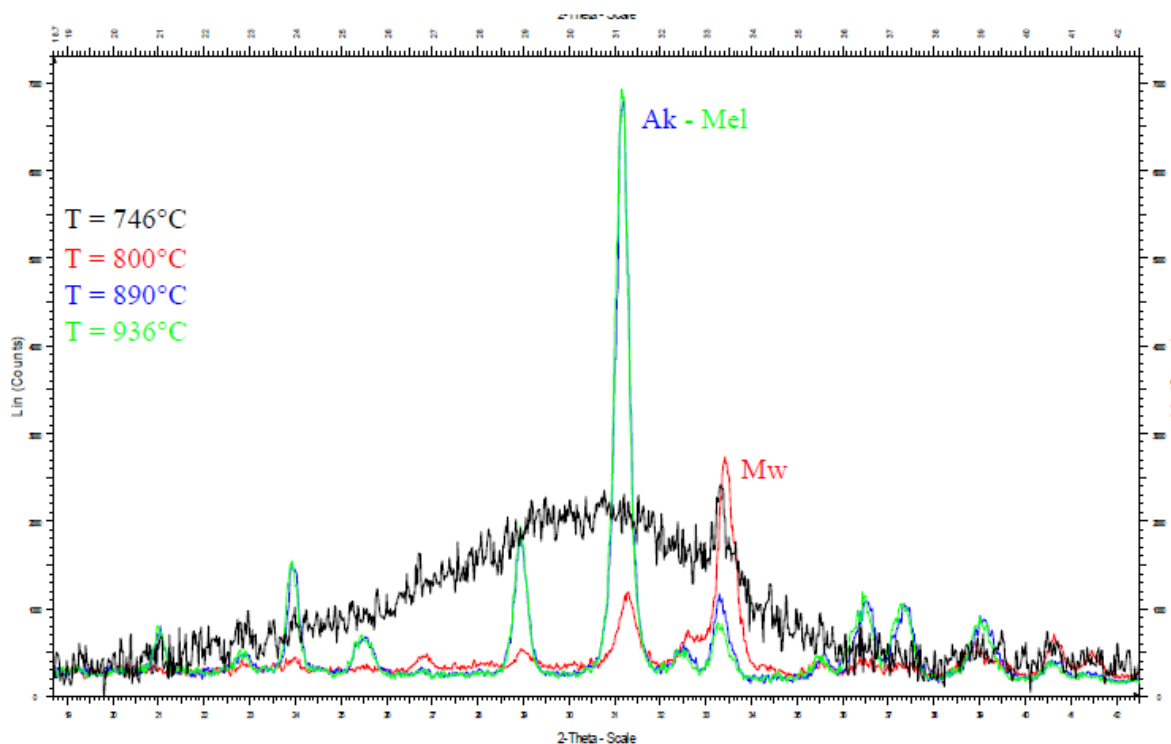


Figure 84 : Dévitrification du laitier entre 750 et 940°C [7]

Un four est monté sur l'appareil de diffraction des rayons X afin de suivre en continu la cristallisation du laitier. L'échantillon subit une montée en température de  $10^\circ\text{C}$  par minute, de  $30^\circ\text{C}$  à  $1050^\circ\text{C}$ . Aux températures souhaitées, il est possible de récupérer le diffractogramme associé.

Les diffractogrammes sont obtenus aux températures :

- 750°C et 800°C : cristallisation du laitier en merwinite
- 850°C : cristallisation du laitier en merwinite et akermanite-melilite
- 900°C : cristallisation du laitier en akermanite-melilite – présence de merwinite
- 950°C : disparition de la merwinite – cristallisation en akermanite-melilite
- 1050°C : présence d’akermanite-melilite

La gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), pôle alumineux de la solution solide avec l’akermanite est identifiable sur les diffractogrammes, en même temps que l’akermanite-melilite, mais en faible quantité du fait de la faible proportion d’alumine (10 %) dans le laitier Ecocem.

Les valeurs des principaux angles de diffraction des phases cristallines sont données dans le Tableau 8 et sont tirées des fiches ICDD/JCPDS.

*Tableau 8 : Raies observables lors de la cristallisation du laitier*

| Phase   | Angle 2θ des pics principaux (°)  | n°<br>jcpds |
|---|---|-------------|
| Merwinite<br>$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$   | 32.458, <b>33.324</b> , 33.521, 33.758,<br>47.539, 48.412                 | 00-035-0591 |
| Akermanite<br>$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  | 23.928, 28.903, <b>31.117</b> , 44.434,<br>51.396, 51.883                 | 00-035-0592 |
| Melilite<br>$(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7$ | 23.205, 27.983, <b>30.108</b> , 34.923,<br>50.179                         | 01-075-1412 |
| Gehlenite<br>$\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$   | 23.898, 29.024, <b>31.296</b> , 36.799,<br>51.886, 52.020, 51.886, 52.020 | 01-089-5917 |

### 3.2.3. Quantification par diffraction des rayons X en température

Les échantillons de pâtes pures de laitier additivé sont analysés par diffraction des rayons X en température aux échéances de temps souhaitées (entre 24 heures et 7 semaines).

A chaque échéance de temps, il est possible de quantifier la cristallisation de la merwinite et de l’akermanite-melilite. La gehlenite n’est pas suivie du fait de sa faible quantité dans le laitier anhydre.

Sont présentés, respectivement, sur la Figure 85 et la Figure 86 les diffractogrammes obtenus en température de la cristallisation du laitier en merwinite à 900°C et en akermanite-melilite à 1050°C.

Jusqu’à 4 jours et quel que soit le mode de conservation des pâtes, il est possible de quantifier la formation d’akermanite-melilite et de merwinite, mais la quantification n’est pas discriminante quant à la réactivité du laitier ; les diffractogrammes sont tous superposables. Dans tous les cas de figure, autant d’akermanite-melilite et de merwinite sont formés.

A 7 semaines, les températures de formation des phases cristallines merwinite et akermanite-melilite sont décalées vers les températures plus élevées.

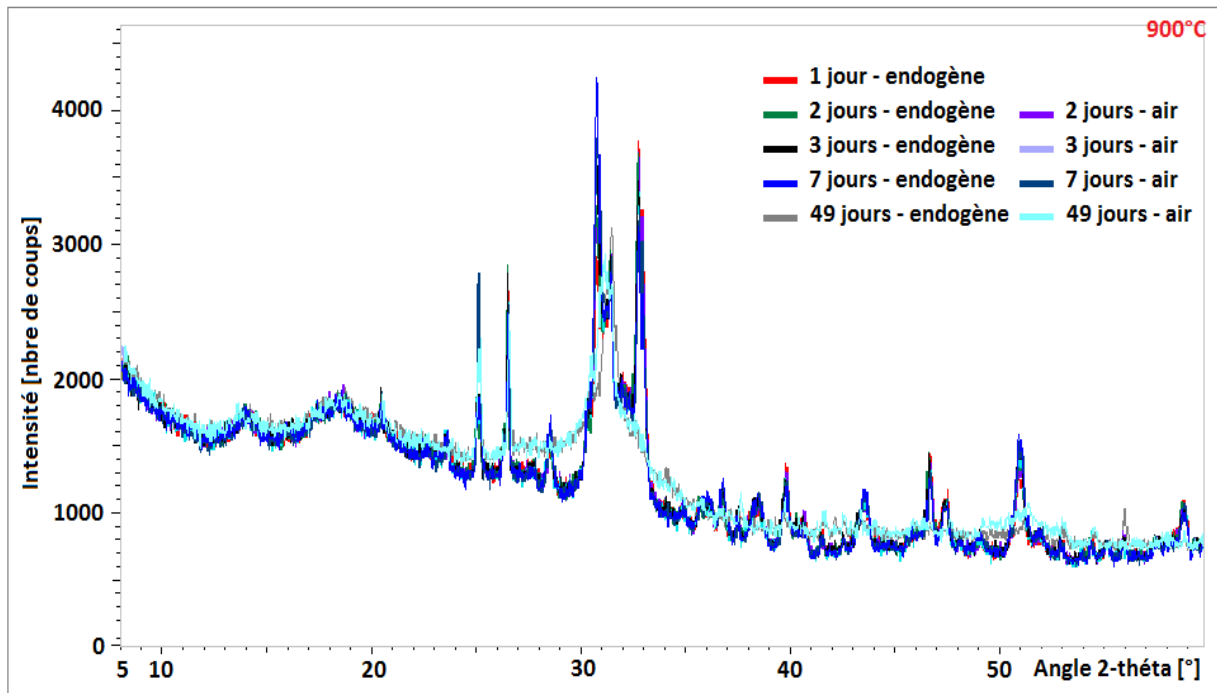


Figure 85 : Cristallisation du laitier à 900°C à différentes échéances de temps (système : 85.5%L-8.5%C%-3%CH-3%K\$)

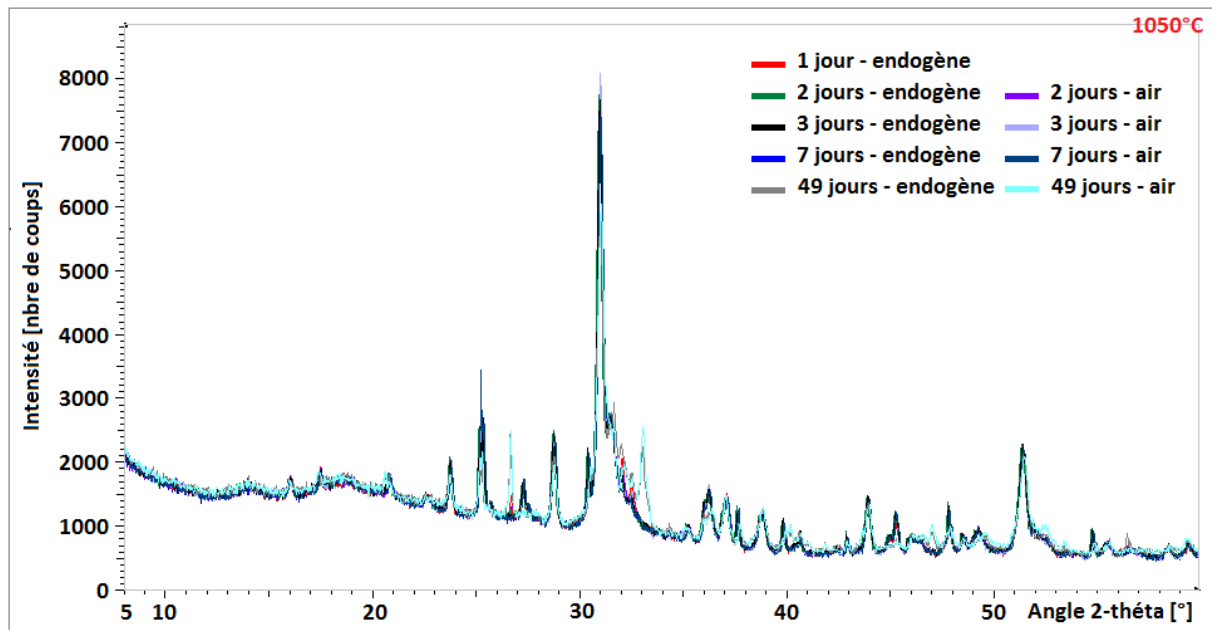


Figure 86 : Cristallisation du laitier à 1050°C à différentes échéances de temps (système : 85.5%L-8.5%C%-3%CH-3%K\$)

En s'intéressant plus particulièrement aux diffractogrammes obtenus à 1050°C, d'après le zoom entre 26° et 34° présenté en Figure 87, la merwinite (raies à 26,6° et 33°) persiste et coexiste avec l'akermanite-melilite (raie à 31°), et ce, quel que soit le mode de conservation des pâtes.

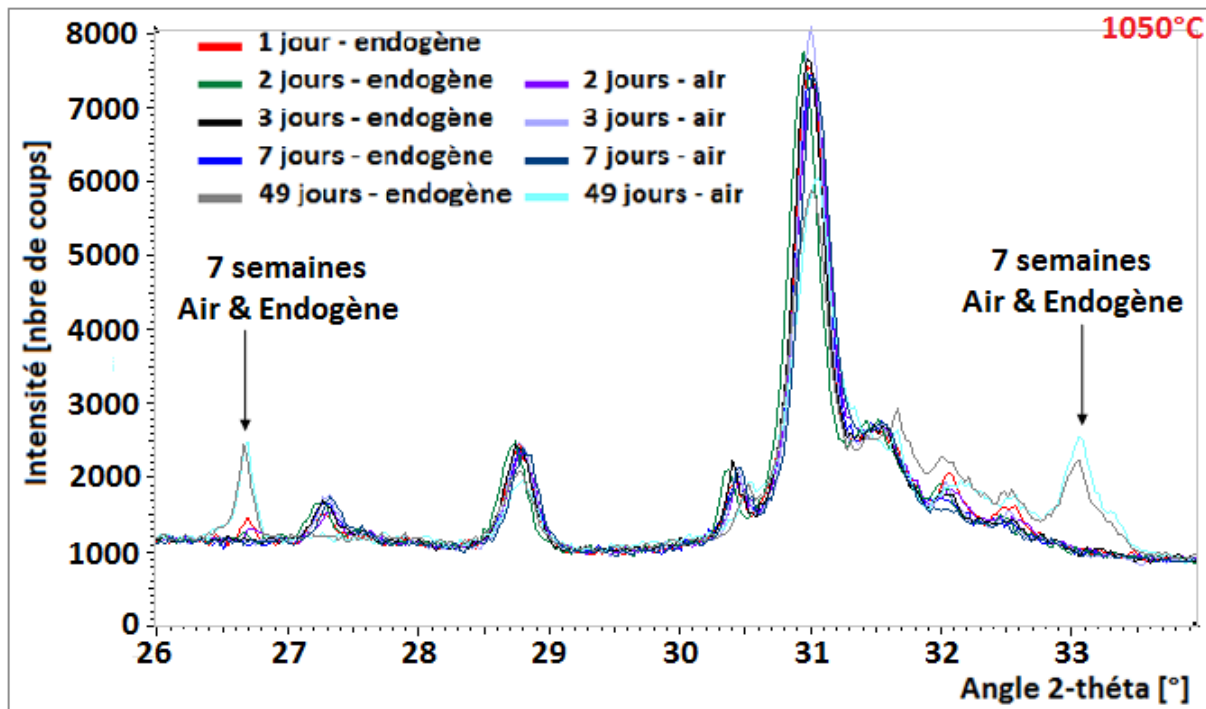


Figure 87 : ZOOM - cristallisation du laitier à 1050°C (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$)

En quantifiant la cristallisation du laitier en merwinite en fonction du temps par suivi de la raie présente à 26,6° (Figure 88), quelle que soit la conservation, la quantité de merwinite est la même.

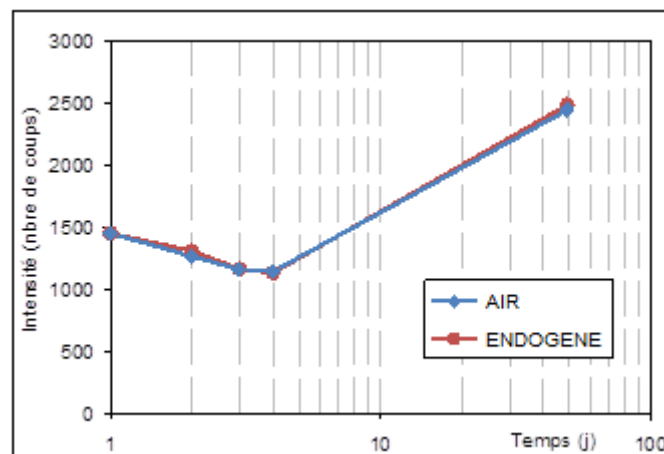


Figure 88 : Quantification de la merwinite par suivi de la raie à 26.6° (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$)

### 3.2.4. Conclusion

La diffraction des rayons X en température permet de suivre en temps réel la dévitrification / cristallisation du laitier et ainsi de voir les décalages de température de formation de phases dus à l'hydratation du laitier. Mais, cette méthode ne peut être utilisée à des fins quantitatives car elle n'est pas discriminante vis-à-vis du mode de conservation donc vis-à-vis de la réactivité du laitier.

En effet, même si le laitier est consommé, ses éléments solubilisés précipitent sous forme d'hydrates donc ils sont présents dans le système. La montée en température du

système va entraîner la déshydratation des hydrates puis probablement la formation d'une phase de composition chimique proche de celle du laitier qui vient perturber la quantification du laitier.

---

### 3.3. Conclusion sur les méthodes directes de quantification

Au cours de l'hydratation, la proportion de laitier anhydre diminue donc la quantité de laitier consommé augmente. Ainsi, lors de sa cristallisation se déroulant à des températures supérieures à 800°C, le phénomène exothermique mesuré en calorimétrie différentielle à balayage ou l'intensité des phases cristallisées mesurée en diffraction des rayons X devraient diminuer.

Cependant, ces techniques ne permettent pas d'estimer la fraction de laitier hydraté du fait d'une concomitance de différentes phases associées aux additifs utilisés. Ainsi, la quantification du laitier ne semble pas réalisable.

Avec l'utilisation de la calorimétrie différentielle à balayage, suivant la cure imposée, la ligne de base n'est pas la même. En condition de séchage, la décarbonatation vient perturber le signal exothermique de recristallisation. Comme cela a été souligné par différents auteurs [7, 11, 8], la présence de plusieurs phases anhydres ou hydratées peuvent également influencer directement sur la recristallisation du laitier.

C'est également ce phénomène qui doit se produire en diffraction des rayons X en température. Les hydrates précipités à partir des éléments solubilisés du laitier vont se transformer en phases cristallisées du laitier lors de la montée en température. La modification de la température de recristallisation en merwinite et akermanite/melilite prouve qu'un changement dans le laitier a eu lieu.

A température ambiante, la méthode d'affinement Rietveld par calcul du g-factor nécessite la modélisation précise de toutes les phases amorphes afin de déconvoluer les diffractogrammes.

Les méthodes directes de quantification du laitier ne sont pas adaptées au système majoritaire en laitier en présence d'anhydrite, de chaux et de sulfate de potassium. Il faut alors s'intéresser aux hydrates résultant de l'hydratation d'un tel système.

## 4 Méthodes indirectes de suivi du laitier

La quantification du laitier dans le système étudié n'est pas discriminante vis-à-vis de la réactivité du laitier. En effet, en conservation à l'air, la réaction du laitier est limitée par l'absence d'eau alors qu'en cure endogène, la réaction du laitier ne semble pas limitée et pourtant les quantifications réalisées ne sont pas concordantes avec ce résultat. Cependant, il est indispensable de trouver une ou plusieurs techniques permettant de suivre le laitier et d'estimer qualitativement sa réaction pour avancer des hypothèses de mécanismes d'hydratation.

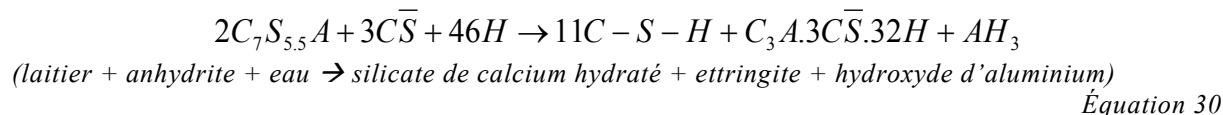
Macroscopiquement, le suivi des performances mécaniques, des variations dimensionnelles et le changement de couleur donnent une information qualitative sur la réaction et le rôle du laitier. Microscopiquement, la réaction du laitier est confirmée par les modifications des bandes Si-O et Si(Al)-O du laitier en spectroscopie infrarouge et par l'augmentation de l'eau liée, donc de la quantité des hydrates qui proviennent de l'hydratation du système majoritairement composé de laitier.

Pour obtenir une information sur la part de laitier ayant réagi, il faut s'intéresser aux hydrates formés. Pour cela, il faut évaluer qualitativement et quantitativement les hydrates résultant de l'hydratation du laitier par l'utilisation de la diffraction des rayons

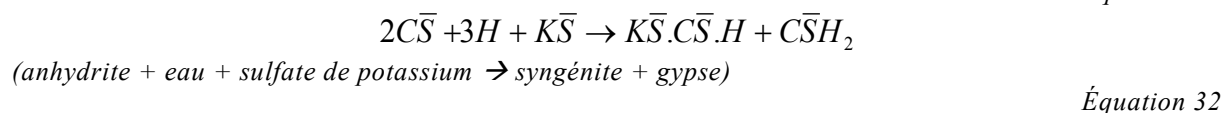
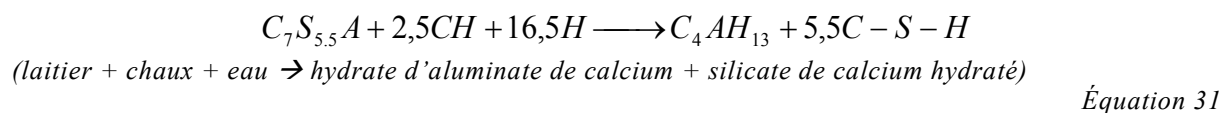
X, de la calorimétrie différentielle à balayage jusqu'à 600°C, de la spectroscopie infrarouge et de l'analyse thermogravimétrique. La porosimétrie par intrusion de mercure complète les analyses.

#### 4.1. Equations d'hydratation du système [Laitier – Sulfate de Calcium – Chaux – Sulfate de Potassium]

Pour caractériser le laitier en présence d'additifs, il faut s'intéresser aux hydrates formés. Les réactions d'hydratation ayant lieu dans ce système sont les suivantes :



La présence d'ettringite dans le système hydraté est synonyme de réactivité du laitier puisque l'aluminium nécessaire à la formation de l'ettringite provient uniquement du laitier.



L'hydratation du laitier peut entraîner également la formation d'hydrotalcite, de formule  $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O$ .

Au même titre que le laitier, les silicates de calcium hydratés et l'hydroxyde d'aluminium ne sont pas quantifiables du fait de leur structure amorphe.

Ainsi, seuls l'anhydrite, la chaux, le sulfate de potassium, l'ettringite, les aluminates de calcium hydratés, la syngénite et le gypse sont quantifiables.

#### 4.2. Suivi des hydrates

Le suivi, qualitatif et semi-quantitatif, de la formation des hydrates est réalisé en utilisant la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et l'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage.

##### 4.2.1. Justification des techniques de suivi des hydrates – Cas de l'ettringite

Trois techniques sont comparées afin de valider les semi-quantifications réalisées. Pour cela, la formation de l'ettringite est quantifiée au cours du temps et en fonction de différentes conditions de conservation (en séchage et en endogène).

Les techniques expérimentales évaluées sont la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et l'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie

différentielle à balayage. Les caractéristiques des différents appareils, les protocoles de mesure et les positions des différents anhydres et hydrates sont présentés en Annexe 4.

Un exemple de suivi est présenté pour le système [laitier – anhydrite – chaux – sulfate de potassium] conservé en endogène.

Par diffraction des rayons X, la quantification de l'ettringite s'effectue par le suivi de sa raie de diffraction principale à  $9.08^\circ$  selon la fiche JCPDS 00-041-1451 (Figure 89).

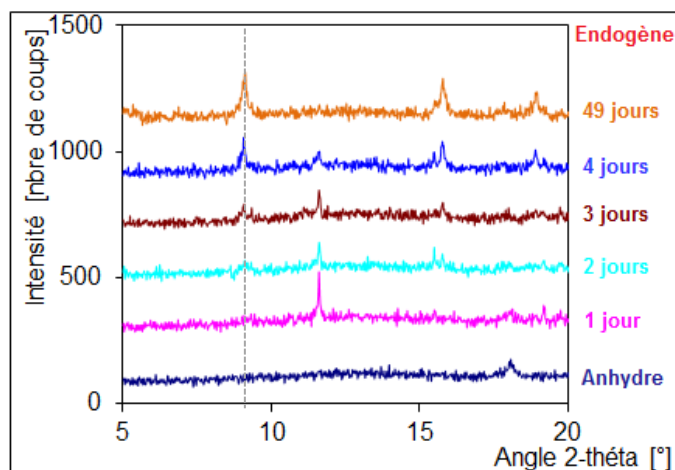


Figure 89 : Diffractogrammes du système à différentes échéances de temps pour une cure endogène (système : 85.5%L-8.5%C\$-3%CH-3%K\$)

La spectroscopie infrarouge (Figure 90) permet également de visualiser la formation d'ettringite. Ce sont les bandes O-H de l'eau provenant de l'ettringite et situées à  $3420\text{ cm}^{-1}$  qui sont suivies plutôt que les bandes  $\text{SO}_4$  à  $1120\text{ cm}^{-1}$ , car la présence des autres hydrates à base sulfate peuvent modifier la réponse des bandes  $\text{SO}_4$  de l'ettringite (Annexe 4).

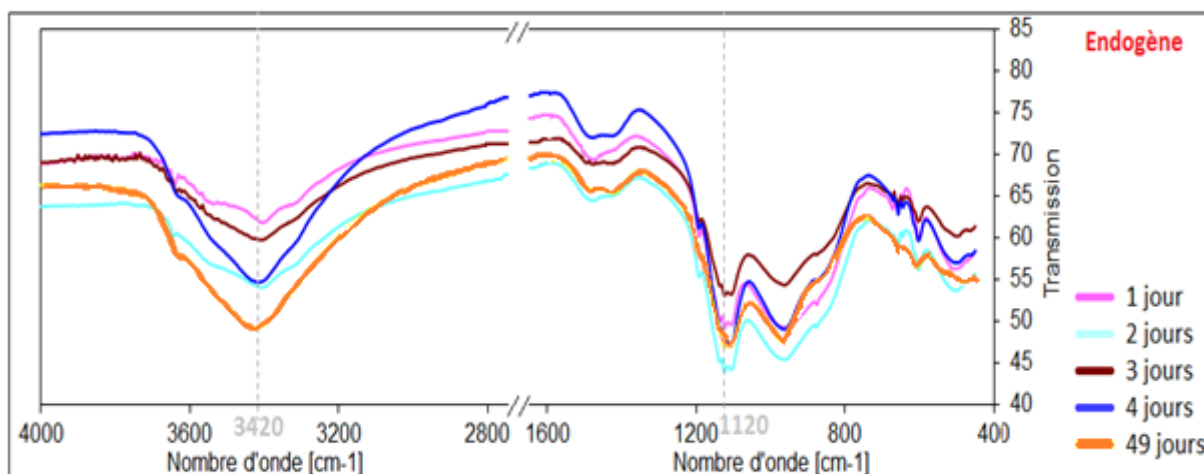


Figure 90 : Spectres IR du système à différentes échéances de temps pour une cure endogène (système : 85.5%L-8.5%C\$-3%CH-3%K\$)

La dernière technique utilisée pour quantifier la formation d'ettringite est l'analyse thermogravimétrie couplée à la calorimétrie différentielle à balayage. La perte de masse entre  $80^\circ\text{C}$  et  $140^\circ\text{C}$  (qui correspond au 1<sup>er</sup> épaulement ou pic visible en DSC) donne une indication sur la quantité d'ettringite présente dans le système (Figure 91).

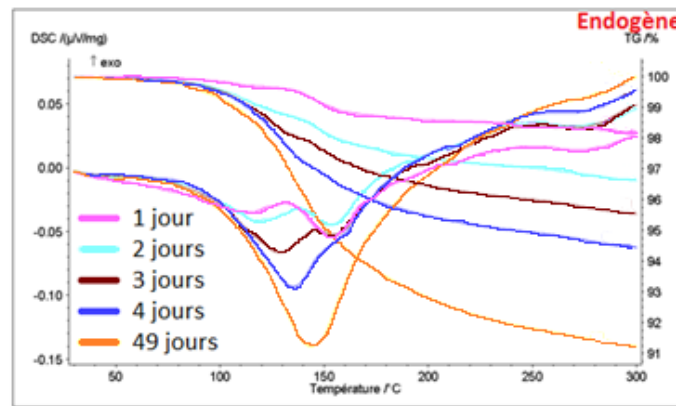


Figure 91 : ATG-DSC du système à différentes échéances de temps pour une cure endogène (système : 85.5%L-8.5%C\$-3%CH-3%K\$)

Ainsi, en relevant le nombre de coups en diffraction des rayons X, la valeur de transmission en spectroscopie infrarouge et la perte de masse en analyse thermique, il est possible de mesurer l'ettringite présente dans le système hydraté.

Ces trois techniques donnent des tendances similaires (Figure 92). En empêchant la dessiccation, la formation d'ettringite évolue au cours du temps alors qu'en condition de séchage, l'absence d'eau libre dans le système limite sa formation.

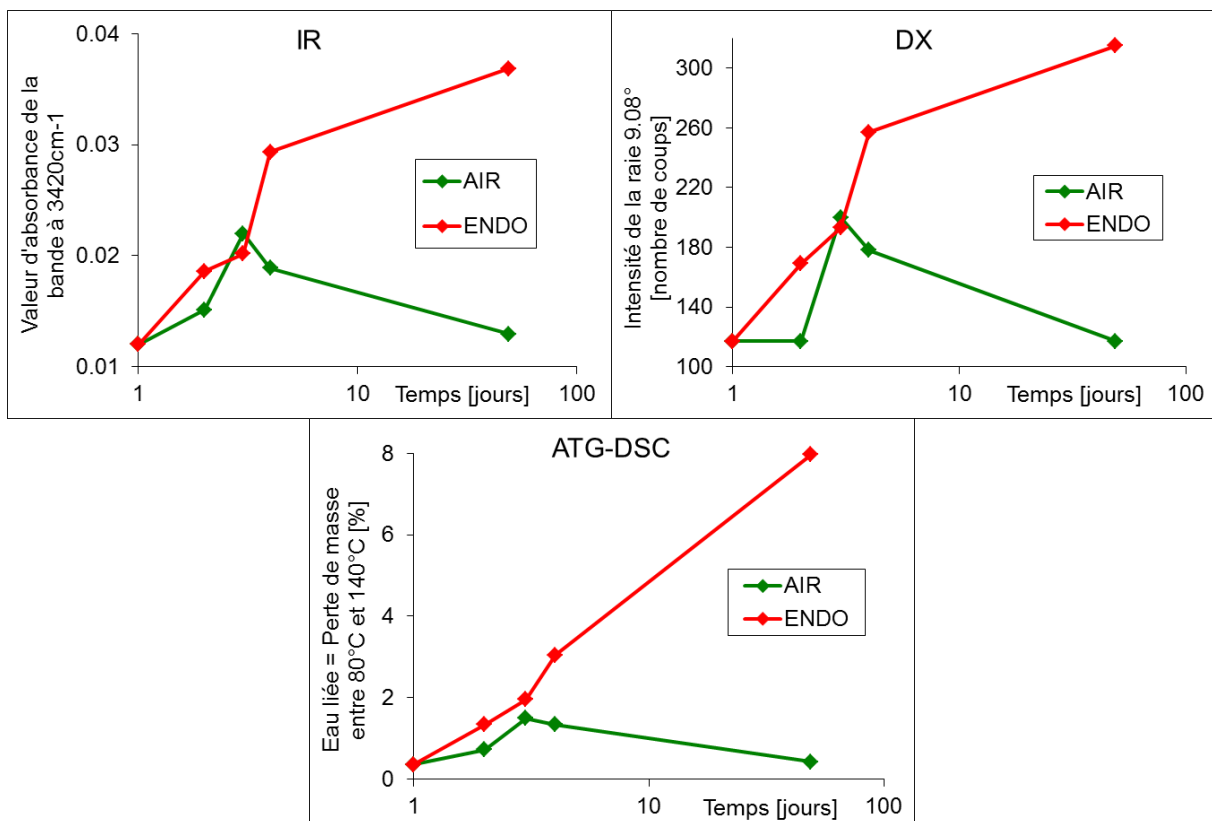


Figure 92 : Quantification de l'ettringite par IR, DX et ATG (système : 85.5%L-8.5%C\$-3%CH-3%K\$)

Pour des raisons pratiques et comme la tendance entre les différentes techniques est la même, la diffraction des rayons X sera utilisée pour le suivi des phases anhydres et hydratées. En effet en spectroscopie infrarouge comme en analyse thermique, ces deux techniques ne permettent pas l'identification claire des phases anhydres et hydratées car les bandes de vibration ou les gammes de décomposition thermiques sont proches, voire concomitantes.



#### 4.2.2. Semi-quantification des anhydres et des hydrates sulfatés

Seules les phases sulfatées peuvent être quantifiées, les autres phases, telles que le laitier, les silicates de calcium et l'hydroxyde d'aluminium, sont présentes sous forme vitreuse et de ce fait, ne peuvent être évaluées. Pour évaluer les différentes phases, les intensités des pics principaux sont relevées et sont rapportées à l'intensité de l'anhydrite avant l'hydratation du mélange. Ce calcul est réalisé afin de comparer les réponses des différentes phases sur une échelle commune, il s'exprime sous la forme :

$$\text{"Quantification" de la phase hydratée à l'échéance} = \frac{\text{Intensité de la phase hydratée à l'échéance}}{\text{Intensité de l'anhydrite avant hydratation}} * 100$$

Équation 33

Dans ce cas, il faut bien noter que les valeurs indiquées ne correspondent pas à des avancements de réaction mais donnent uniquement une indication semi quantitative, des artefacts de mesure peuvent apparaître comme c'est le cas sur le système conservé à l'air. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 93. *Par souci de lecture, l'axe de gauche correspond aux intensités recalculées des phases hydratées et l'axe de droite correspond aux intensités recalculées des phases anhydres.*

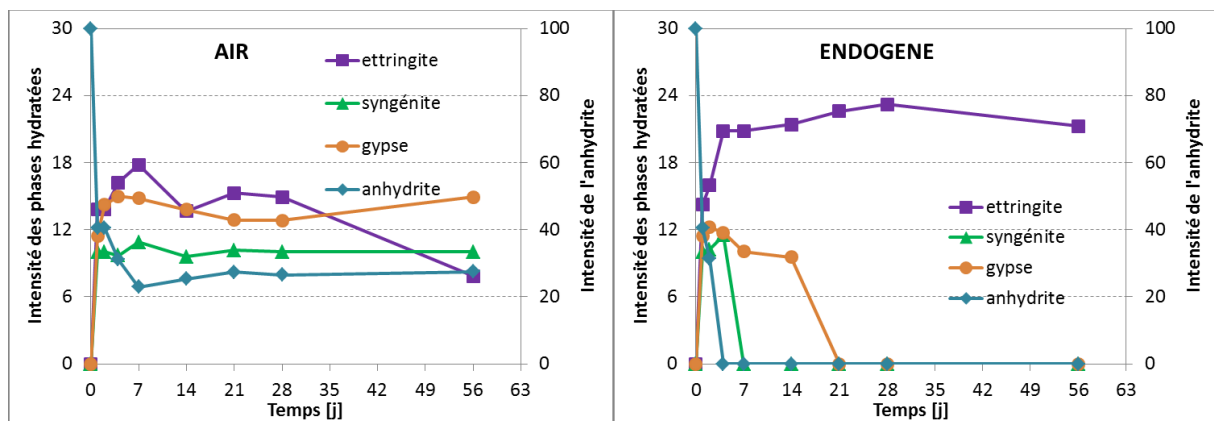


Figure 93 : Suivi des phases sulfatées par semi-quantification de diffractogrammes (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%K\$)

En conservant le système à l'air, une partie de l'anhydrite est consommée mais il reste une quantité résiduelle importante. De l'ettringite est formée rapidement, signe de la réaction du laitier, mais sa quantité diminue après 7 jours. Cette diminution pourrait être liée à la carbonatation du mélange et en particulier de l'ettringite, visible notamment par la formation de carbonates de calcium et de potassium (Figure 94). De la syngénite est également formée rapidement, signe de la catalyse de l'anhydrite, sa quantité n'évolue pas ou peu au cours du temps. Ces caractérisations sont corrélées avec les réactions d'hydratation décrites au paragraphe 4.1.

En conservant le système en endogène, la totalité de l'anhydrite est consommée dès 3 jours. Le maximum de gypse formable est atteint dès 3 jours mais à partir de cette échéance, il est consommé jusqu'à épuisement à 21 jours. La syngénite se forme dès l'hydratation du mélange mais est consommée intégralement dès 7 jours de cure. Dans le même temps, l'ettringite se forme jusqu'à atteindre son maximum à 28 jours.

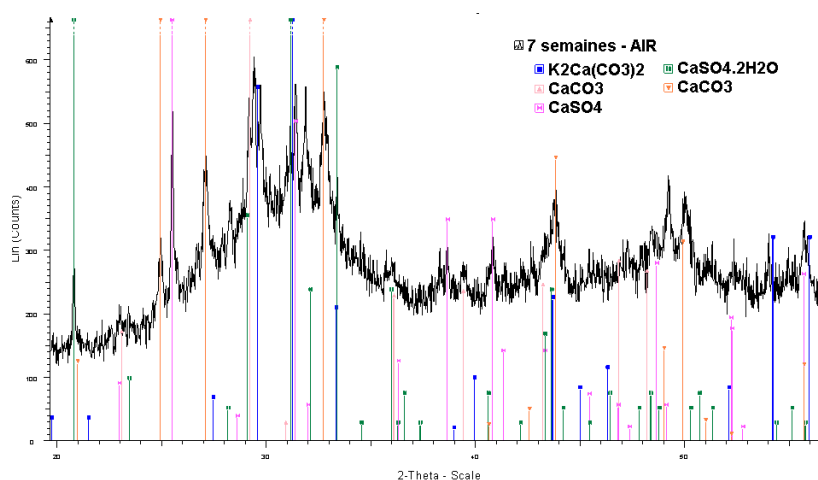


Figure 94 : Diffractogramme des éprouvettes conservées à l'air pendant 7 semaines (système : 85.5%L-8.5%C\$-3%CH-3%K\$)

Entre les conservations à l'air et en endogène, jusqu'à 3 jours, les hydrates et leur quantification sont du même ordre de grandeur, il n'y a pas de différence en terme d'hydratation. Ce résultat est cohérent avec les performances mécaniques. C'est à partir de 7 jours, que les hydrates présents et leur quantité diffèrent en fonction du mode de conservation. Le système soumis à la dessiccation devrait carbonater car la quantité d'ettringite diminue, les performances mécaniques et l'eau liée également. Le système conservé en endogène continue à s'hydrater ce qui explique le gain de performance mécanique et d'eau liée. Ces différences de performances mécaniques et d'hydrates doivent être reliées à des différences de distributions poreuses.

### 4.3. Porosité par intrusion de mercure

Caractériser la distribution poreuse d'un matériau permet de comprendre sa structure. La distribution poreuse est fonction des hydrates formés et conditionne le séchage du matériau mais elle est elle-même conditionnée par le séchage du matériau et le mode de conservation.

#### 4.3.1. Classification de la distribution des pores

Afin de classer les pores, un comparatif entre différentes conservations et différents systèmes est réalisé.

Pour un liant extrait du domaine défini dans ces travaux, la réaction d'hydratation du laitier est effective uniquement lorsque l'eau est retenue dans le système. Lors d'une conservation en séchage, le laitier est inerte chimiquement, donc la porosité mesurée est propre à l'hydratation du liant ettringitique. En revanche, en cure endogène, la porosité est reliée à l'hydratation du liant ettringitique et à l'hydratation du laitier.

L'hydratation du liant [ciment alumineux – sulfate de calcium – laitier] entraîne la formation d'ettringite et de gibbsite (hydratation du liant ettringitique), de gypse (hydratation de l'anhydrite) mais également de gel de C-S-H (hydratation du laitier).

C'est la classification normalisée par l'International Union of Pure Applied Chemistry [13] (Tableau 9) qui est utilisée dans ces travaux.

Tableau 9: Classification IUPAC de la taille des pores

| Désignation   | Rayon [ $\mu\text{m}$ ] | Particularités  |
|---|-------------------------|---|
| micropores  | $< 0,00125$             | partie intégrante des C-S-H   |
| mésopores   | $0,00125 - 0,025$       | pores capillaires   |
| macropores  | $0,025 - 5$             |   |
| vides d'air entraîné<br>vides d'aires occlus<br>microfissures préexistantes | $5 - 50$                | non reliés directement aux<br>mécanismes de retrait et de<br>fluage |

Les pores capillaires comprennent à la fois des mésopores et des macropores et constituent l'espace rempli d'eau existant entre les grains de ciment, tandis que les micropores sont constitués en partie des gels de silicate de calcium hydratés. Le porosimètre à mercure utilisé permet d'accéder à des tailles de pores à partir de  $0,0015 \mu\text{m}$  de rayon, ainsi, il est impossible de mesurer la microporosité.

#### 4.3.2. Impact du mode de conservation sur les distributions poreuses

Le suivi de la porosité est mesuré par intrusion de mercure dans les échantillons et est présenté sur la Figure 95.

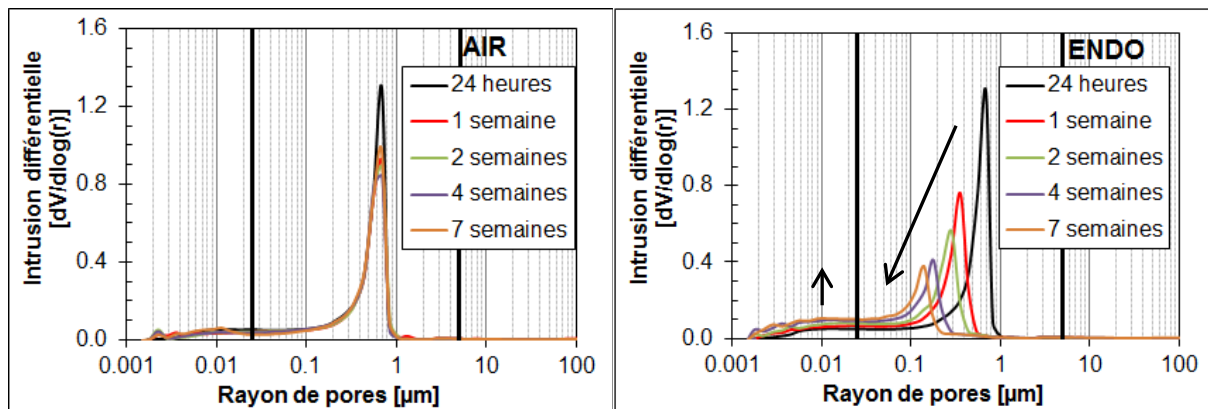


Figure 95 : Distributions poreuses pour des systèmes conservés à l'air et en endogène (système : 85.5%L-8.5%C\$-3%CH-3%K\$)

##### En conservation à l'air

La distribution poreuse n'évolue pas en fonction du temps, elle est centrée sur  $0.7 \mu\text{m}$  mais le laitier est activé puisque des performances mécaniques sont mesurées. L'eau étant le facteur limitant, la réaction du laitier doit s'arrêter.

##### En conservation endogène

La porosité évolue en fonction du temps, l'intensité de la famille principale (en intensité) diminue et cette famille se décale vers la mésoporosité, voire vers la microporosité qui est la famille caractéristique des hydrates sous forme de gel, et plus particulièrement des C-S-H dans le cas de l'hydratation d'un liant majoritaire en laitier. Ici, l'eau n'est pas un facteur limitant, le laitier doit se dissoudre en continu.

Le suivi des distributions poreuses peut être relié aux performances mécaniques (Figure 96). En condition de séchage, les performances mécaniques n'évoluent plus dès 7 jours, il en est de même pour la porosité alors qu'en condition endogène, les performances

mécaniques augmentent avec le temps et la macroporosité diminue au profit de la mésoporosité. La porosité du matériau conservé de façon endogène est reliée à sa résistance en compression. La relation est linéaire.

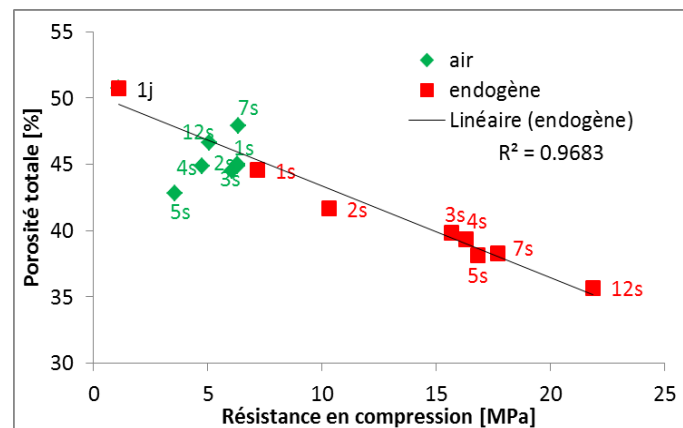


Figure 96 : Corrélation entre porosité totale et résistance en compression (système : 85.5%L-8.5%C%-3%CH-3%K\$)

Pour comprendre le blocage du système conservé à l'air, il faut s'intéresser au bilan hydrique et au degré de saturation.

#### 4.4. Bilan hydrique

Afin d'estimer les avancements de réaction, un bilan hydrique est nécessaire. Ce bilan hydrique donne une vision de la répartition de l'eau de gâchage en eau liée, eau évaporée et eau résiduelle et est indispensable pour comparer différentes compositions de liant. Pour cela, l'eau liée et l'eau évaporable seront exprimées en pourcentage de l'eau initiale.

D'après **Soth [14]**, il est possible de représenter la répartition du liant sous la forme schématique :

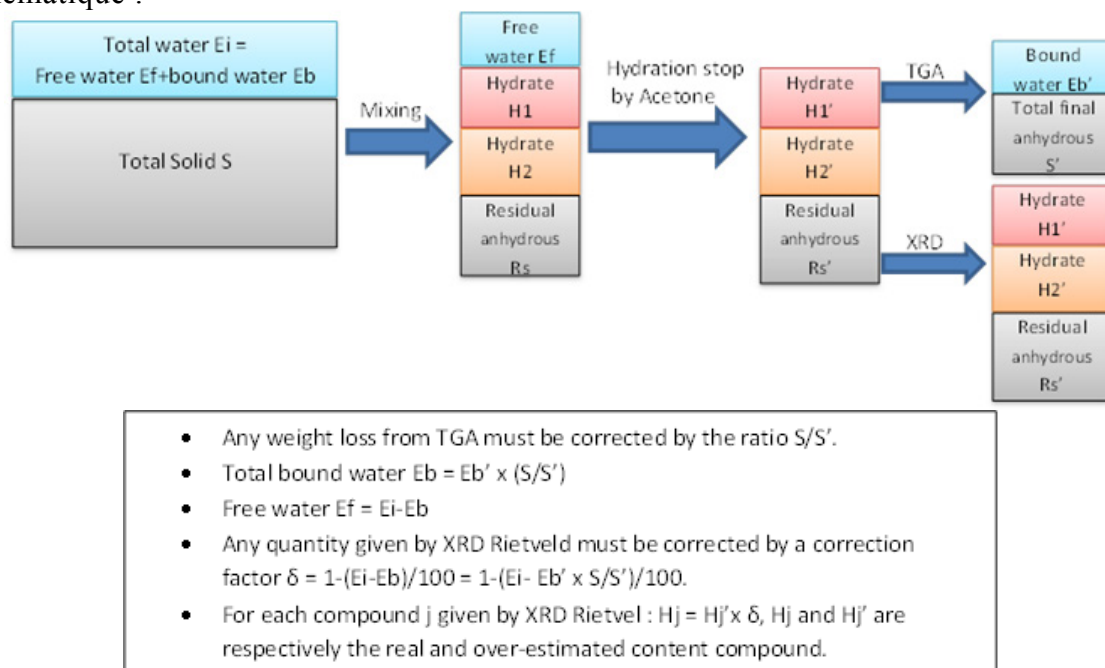


Figure 97 : Descriptif schématique des différentes étapes de changement des proportions des composants dans un mélange et détermination du coefficient correcteur ( $\delta$ ) [14]

Pour cette étude, la quantification par diffraction des rayons X (XRD) n'est pas réalisable du fait de la présence de phases amorphes.

Les différents calculs intervenant dans l'évaluation du bilan hydrique sont les suivants :

a. Définition des variables

$m_{\text{éép}}$  : masse d'eau par éprouvette

$m_{\text{épt0}}$  : masse de l'éprouvette au temps initial (démoulage) mesurée par pesée

$m_{\text{éptx}}$  : masse de l'éprouvette à l'échéance de temps mesurée par pesée

$m_{\text{ATG}}$  : masse d'échantillon analysé par analyse thermogravimétrique

$m_{\text{anh}}$  : masse d'échantillon anhydre

$m_{\text{ei}}$  : masse d'eau initiale (correspond à l'eau de gâchage)

$P_1$  : pourcentage d'eau évaporée ramené à l'eau initiale

$P_2$  : pourcentage d'eau liée ramené à l'eau initiale

$P_{2'}$  : pourcentage d'eau liée mesurée par analyse thermogravimétrique

$P_3$  : pourcentage d'eau résiduelle ramené à l'eau initiale

b. Calcul de l'eau évaporée ( $P_1$ )

Le calcul de la quantité d'eau évaporée nécessite de calculer la quantité d'eau présente au démoulage dans l'éprouvette afin de ramener la différence de masse entre deux échéances à la quantité d'eau présente au démoulage.

$$P_1 = \frac{m_{\text{épt0}} - m_{\text{éptx}}}{m_{\text{éép}}} * 100$$

*Équation 34*

Avec,

$$m_{\text{éép}} = m_{\text{épt0}} * \frac{m_{\text{ei}}}{m_{\text{anh}} + m_{\text{ei}}}$$

*Équation 35*

L'eau évaporée est calculée à partir du suivi des masses des éprouvettes à différentes échéances de temps et de la quantité d'eau présente au démoulage dans les éprouvettes

c. Calcul de l'eau liée ( $P_2$ )

$$P_2 = \frac{P_{2'} * m_{\text{ATG}}}{m_{\text{ei}}} * 100$$

*Équation 36*

Or, la masse d'eau initiale peut s'exprimer en fonction de la masse anhydre et du ratio eau sur liant (E/L).

$$m_{\text{ei}} = \frac{E}{L} * m_{\text{anh}}$$

*Équation 37*

Et la masse de l'échantillon analysé par analyse thermogravimétrique peut s'exprimer en fonction du pourcentage d'eau liée mesurée par analyse thermogravimétrique et de la masse anhydre.

$$m_{\text{ATG}} = m_{\text{anh}} + P_{2'} * m_{\text{ATG}}$$

*Équation 38*

Donc,

$$m_{\text{anh}} = m_{\text{ATG}} * (1 - P_{2'})$$

*Équation 39*

D'où,

$$m_{ei} = \frac{E}{L} * m_{ATG} * (1 - P_{2'})$$

Équation 40

En injectant dans l'Équation 40, il est possible d'exprimer le pourcentage d'eau liée  $P_2$  ramené à l'eau initiale  $m_{ei}$  en fonction du pourcentage d'eau liée mesurée par analyse thermogravimétrique  $P_{2'}$  et du  $E/L$ .

$$P_2 = \frac{P_{2'}}{\frac{E}{L} * (1 - P_{2'})} * 100$$

Équation 41

d. Calcul de l'eau résiduelle ( $P_3$ )

L'eau résiduelle correspond à l'eau totale (100) à laquelle sont soustraites l'eau liée et l'eau évaporée

$$P_3 = 100 - P_1 - P_2$$

Équation 42

Pour réaliser ces calculs, les éprouvettes sont pesées avant chaque échéance de caractérisation afin d'évaluer l'eau évaporée et l'eau restant dans l'éprouvette (eau résiduelle et eau liée).

La mesure de l'eau liée est réalisée par analyse thermogravimétrique. Les produits d'hydratation formés qui sont soumis à de hautes températures se décomposent et libèrent leur eau de constitution. La mesure de la perte de masse permet d'évaluer la part d'eau ayant réagi avec le liant (eau liée ou eau non évaporable). L'évolution de la perte de masse entre 30°C et 450°C correspond à la quantité d'eau liée du liant hydraté et indique l'évolution du taux d'hydratation.

Les suivis de ces différentes eaux sont présentés pour les différents modes de conservation sur la Figure 98 :

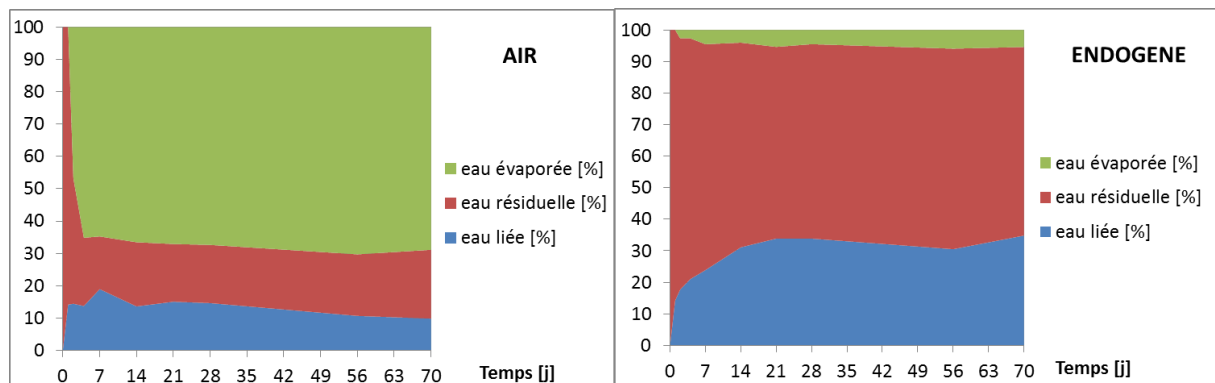


Figure 98 : Bilan hydrique des différentes conservations (système : 85.5%L-8.5%CS-3%CH-3%KS)

En condition de séchage, le maximum d'eau évaporable est atteint dès 7 jours. A cette échéance correspond également le maximum d'eau liée obtenue dans le mélange et donc le minimum d'eau résiduelle restante. L'eau liée n'augmentant pas, cela signifie que le système ne s'hydrate plus. Ce résultat est cohérent avec la stagnation des performances mécaniques.

En conservant l'eau incorporée au gâchage, l'eau liée augmente au cours du temps (donc l'eau résiduelle diminue). Cette augmentation d'eau liée est synonyme d'augmentation de la quantité d'hydrates.

En condition de séchage, la faible quantité d'eau résiduelle (environ 20 %) ne permet pas au laitier de s'hydrater après 7 jours. Le système se retrouve dans un état « figé ». Les performances mécaniques n'augmentent pas, les hydrates ne précipitent plus et l'eau n'est plus disponible pour être évaporée. Dans ce cas, le système est certainement désaturé car aucune réaction d'hydratation n'a lieu.

Le degré de saturation du système revient à corréler l'eau restant dans les systèmes (eau résiduelle) à la porosité totale du système. Le calcul réalisé est le suivant :

$$\text{degré de saturation} = \frac{\text{volume des pores remplis d'eau}}{\text{volume des pores}} \quad \text{Équation 43}$$

Avec :

$$\text{volume des pores remplis d'eau} = \text{eau résiduelle [\%]} * \text{eau initiale par éprouvette [g]} \quad \text{Équation 44}$$

Et :

$$\text{volume des pores} = \text{porosité totale [\%]} * \text{volume de l'éprouvette [cm}^3\text{]} \quad \text{Équation 45}$$

Si le degré de saturation est égal à 1, le système est saturé et l'hydratation n'est pas limitée par l'eau. Si le degré de saturation est inférieur à 1, le système est désaturé, et c'est la teneur en eau résiduelle qui contrôle l'hydratation.

Les degrés de saturation à chaque échéance pour le système conservé à l'air ou en endogène (Figure 99) sont inférieurs à 1. Quelle que soit le mode de conservation, le système est désaturé en eau. En revanche, les différences d'eau résiduelle et de porosité entre les deux modes de conservation se répercutent sur le degré de « désaturation ». En effet, la désaturation est plus importante en condition de séchage, le degré de saturation est égal à 0.2 contre environ 0.8 en cure endogène.

La faible quantité d'eau résiduelle (~20%) et la porosité élevée (~45%) entraînent une désaturation importante du système et donc le blocage des réactions d'hydratation en conservation à l'air. En condition endogène, l'eau résiduelle reste élevée même après 70 jours de cure, elle est de l'ordre de 60% et la porosité diminue au cours du temps pour passer de ~50% à ~35%.

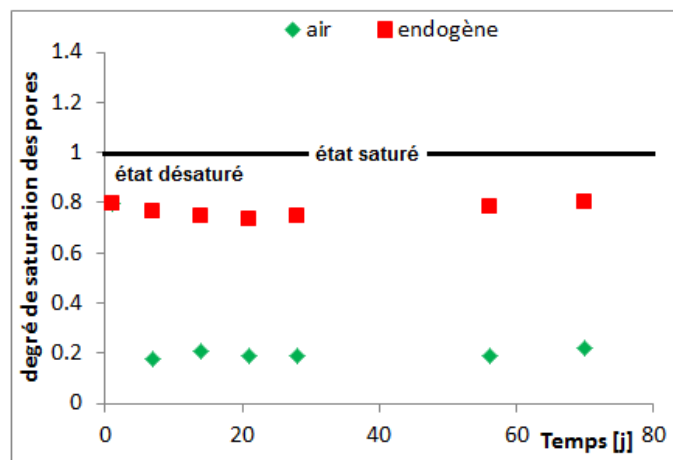


Figure 99 : Degré de saturation du système [Laitier - Sulfate de Calcium - Chaux - Sulfate de Potassium] conservé à l'air ou endogène en fonction du temps de cure

## 5 Conclusion

### Concernant le suivi et la quantification du laitier

L'objectif de ce chapitre était d'identifier une technique pour le suivi et la quantification du laitier consommé lors de l'hydratation du système simplifié [laitier – sulfate de calcium – chaux – sulfate de potassium].

Les techniques utilisées, calorimétrie différentielle à balayage et diffraction des rayons X en température et l'affinement Reitveld par calcul du g-factor, ne permettent pas la quantification du laitier additivé par la chaux, le sulfate de potassium et le sulfate de calcium. Les essais réalisés montrent que les additifs utilisés perturbent la recristallisation du laitier lorsque ce dernier est porté en température. L'affinement de la méthode Rietveld est biaisé par la présence de phases amorphes : laitier, C-S-H et  $\text{AH}_3$ . Son utilisation nécessiterait un développement de méthode de façon à les prendre en compte.

Le laitier peut être suivi par spectroscopie infrarouge par visualisation de l'affinement de la bande caractéristique de la liaison Si-O synonyme de la substitution du silicium par l'aluminium. En revanche, la spectroscopie infrarouge ne peut être utilisée comme moyen pour quantifier le laitier.

Les techniques utilisées pour caractériser l'hydratation sont corrélées avec le suivi des résistances mécaniques et démontrent la réactivité du laitier dans notre système du fait de la formation de l'ettringite. Les techniques permettant la caractérisation des hydrates ont mis en évidence la présence d'ettringite, de gypse et de syngénite dans notre système. L'aluminium indispensable à la formation d'ettringite provient de la dissolution du laitier. La formation de gypse et de syngénite est associée à l'hydratation du sulfate de calcium anhydre avec le sulfate de potassium.

La présence de C-S-H et d' $\text{AH}_3$  n'est pas mise en évidence par les méthodes de suivi de l'hydratation, alors que les réactions d'hydratation théoriques les prévoient. Ce point reste donc à étudier pour clarifier les mécanismes d'hydratation et le lien avec les performances mécaniques.

Dans le chapitre précédent, en l'absence de sulfate de calcium, ajouter du sulfate de potassium permettait d'accélérer le temps de prise du système [laitier – chaux]. Dans ce chapitre, ajouter du sulfate de potassium va jouer sur la catalyse de l'anhydrite. En revanche, il n'a pas été possible de déterminer si le sulfate de potassium joue également un rôle sur la prise du laitier.

### Concernant les mécanismes d'hydratation

La conservation des pâtes de laitier additivé à l'air entraîne la carbonatation des hydrates formés dès les premiers instants de l'hydratation.

Relier la semi-quantification des hydrates aux évolutions de l'eau liée et des résistances en compression permet de tirer les conclusions suivantes :

- La conservation à l'air entraîne une carbonatation des éprouvettes visible par :
  - La diminution des résistances en compression
  - La diminution de l'eau liée
  - La diminution de l'ettringite
  - La formation de carbonates de calcium et de potassium

La conservation des pâtes de laitier additivé en endogène permet la poursuite des réactions d'hydratation avec notamment la formation et la consommation du gypse qui



doit favoriser la formation d'ettringite et donc contribuer à l'apport de résistance en compression.

En conclusion et à ce stade de l'étude, il est possible de formuler les hypothèses suivantes : en cure endogène, les hydrates formés remplissent la microporosité et modifient donc la texturation du matériau par rapport au matériau conservé à l'air. En effet, dans ce cas, le matériau semble dans un état figé. Les performances mécaniques, l'eau liée, la quantité d'hydrates n'augmentent pas et la porosité totale varie peu également. Pour les deux modes de conservation, le système est désaturé en eau (le degré de saturation atteint 0.8 en endogène contre 0.2 à l'air) mais une désaturation de 20 % n'entraîne pas un blocage de l'hydratation du système.

Pour vérifier ces hypothèses, trois systèmes seront étudiés dans le quatrième chapitre afin de recomposer pas à pas le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] et de proposer des mécanismes d'hydratation à partir du choix des techniques et indicateurs décrits ci-dessous :

- Les performances mécaniques ;
- Le comportement dimensionnel ;
- Le bilan semi-quantitatif des phases sulfatées réalisé par relevé des intensités des principales raies obtenues par diffraction des rayons X. Ce bilan donne une information sur l'assemblage des hydrates cristallisés ;
- La porosimétrie par intrusion de mercure informe sur la texturation du matériau ;
- Le bilan hydrique évalué par suivi massique au cours du temps et par analyse thermogravimétrique donne une information sur la quantité d'hydrates formés (par quantification de l'eau liée), sur la quantité d'eau restant dans le système (par calcul de l'eau résiduelle) pour permettre l'hydratation du système;
- Le degré de saturation calculé à partir de l'eau résiduelle et de la porosité totale du matériau hydraté permet de conclure sur la disponibilité de l'eau permettant au système de s'hydrater et renseigne également sur le rayon critique en dessous duquel les hydrates peuvent précipiter.

## Références bibliographiques

- [1]  
BELLMANN F., STARK J., Activation of blast furnace slag by a new method Cement and Concrete Research, 39 (2009) 644-650
- [2]  
ODLER I., Special Inorganic Cements Modern concrete technology 8 Edition Taylor&Francis ISBN 978-0-419-22790-8
- [3]  
REGOURD M., Structure et comportement des hydrates des ciments au laitier. Proceedings of the 7<sup>e</sup> international conference on the chemistry of cement, Paris, (1980)
- [4]  
ALLAHVERDI A., SHAVERDI B., NAJAFI KANI E., *Influence of sodium oxide on properties of fresh and hardened paste of alkali-activated blast-furnace slag*, International journal of engineering, Vol 8 issue 4 (2010) pp 304-314
- [5]  
SAUMYA T. ET SANKARANARAYANAN S.R., Spectroscopic analysis of slags – preliminary observations, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy (2004)
- [6]  
KOUASSI S.K., Etude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline. Thèse en cotutelle : Universités de Limoges et de Cocody-Abidjan (2011)
- [7]  
VAN ROMPAEY G., Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloré, Thèse Université Libre de Bruxelles (2006)
- [8]  
KOCABA V., Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags, Thèse EPFL (2009)
- [9]  
BIZZOZERO J., Hydration and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems, Thèse Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, (2014)
- [10]  
RAMACHANDRAN V.S., PAROLI R.M., BEAUDOIN J.J., Handbook of thermal analysis of construction materials, in Noyes Publications, William Andrew publishing, Norwich, New York, U.S.A. (2002)
- [11]  
NEWMAN E. S., Behavior of calcium sulfate at high temperatures, Part of journal of research of the national bureau of standards, Research paper RP1413 Vol 27 (august 1941)

[12]

TOUZO B., Implementation of an absolute XRD quantification method using the G-factor method, Communication interne, Kerneos, (2014)

[13]

IUPAC, Manual of symbols and terminology, appendix 2, part 1, Colloid and surface chemistry, Journal of Pure and Applied Chemistry, 31 (1972) 578

[14]

SOTH R. *et al.*, Hydraulic properties of CAC, Communication interne, Kerneos, (2014)

[15]

MICHEL M., Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux Thèse INSA Lyon (2009)

---

## Chapitre IV

Suivi de l'hydratation du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] –  
Eléments de compréhension des mécanismes d'hydratation

## Introduction

Le laitier peut « s'hydrater » lorsque le système contient de l'eau, c'est-à-dire, lorsqu'il est curé en endogène ou sous eau. En condition de séchage, le laitier est une charge inerte.

Quand l'eau est conservée, le système se trouve dans un état proche de l'équilibre en eau, les pores sont saturés en eau et l'hydratation du liant peut continuer jusqu'à épuisement des anhydres.

Ajouter du laitier au liant ettringitique majoritaire en sulfate de calcium contribue à éviter la fissuration sous eau et permet d'explorer des domaines de formulation à fort taux en sulfate de calcium comparativement au système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Ciment ordinaire Portland] (Figure 100). Mais coupler le laitier à un liant ettringitique ne permet pas une structuration du matériau suffisamment dense pour retenir l'eau et continuer l'hydratation du laitier après 7 jours de conservation à l'air.

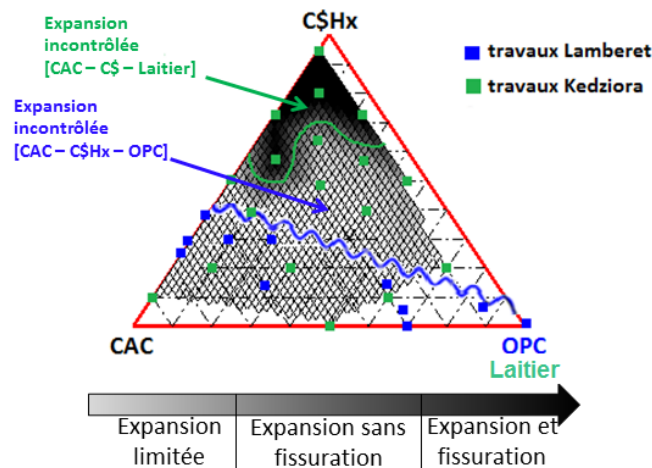


Figure 100 : Comportement dimensionnel des systèmes ternaire [Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium - Ciment ordinaire Portland] et [Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium - Laitier]

L'activation par le couplage (chaux et sulfate de potassium) est effective sur le laitier mais peut être problématique lors de l'hydratation du sulfate de calcium et du ciment alumineux. En effet, ces composés sont des modificateurs de prise du ciment alumineux et ils jouent également le rôle de catalyseur de l'hydratation de l'anhydrite en accélérant son hydratation en gypse et en participant à la formation de syngénite. Ils peuvent, enfin, modifier la morphologie de l'ettringite dans le cas de l'hydratation du liant ettringitique. Ces différentes réactions peuvent intervenir simultanément ou non au cours de l'hydratation, donc un risque d'interactions est à prendre en considération.

Ainsi, pour formuler des hypothèses de mécanismes d'hydratation et apporter des éléments de compréhension à l'hydratation, il est nécessaire de décomposer le système ternaire.

C'est ce parti pris qui a été envisagé dans le chapitre 3 pour la recherche de techniques permettant le suivi et la quantification du laitier lors de son hydratation. Sur un système simplifié, c'est-à-dire composé de laitier et de ses activateurs, le caractère amorphe du laitier et des hydrates tels que les C-S-H et l' $AH_3$  ne permettent pas la quantification précise des avancements de réaction. Cependant, différentes techniques et indicateurs rendent possible le suivi de l'hydratation. Il s'agit de la « semi-quantification » des

phases sulfatées par diffraction des rayons X, de réaliser les bilans hydriques en fonction de la cure à partir du suivi pondéral dans le temps et de l'analyse thermogravimétrique, et enfin, d'évaluer les degrés de saturation des systèmes à partir des mesures de porosité par intrusion de mercure et du bilan hydrique. Le comportement performantiel complète ces techniques. *Ne pouvant utiliser la microscopie électronique à balayage pour apprécier la texturation du matériau, c'est la distribution poreuse mesurée par intrusion de mercure qui est utilisée pour renseigner sur la texturation du matériau.*

Afin de visualiser le potentiel du laitier et les risques d'interactions entre l'activation du laitier et la catalyse de l'anhydrite, deux systèmes binaires [Sulfate de Calcium – Laitier] sont comparés, les proportions entre les différents constituants sont données dans le Tableau 10. Il s'agit, pour la visualisation de l'activation du laitier, du système composé majoritairement de laitier et il s'agit du système majoritaire en anhydrite pour la visualisation des interactions entre les réactions d'hydratation du laitier et du sulfate de calcium. L'étude et la compréhension de ces deux systèmes fait l'objet de la première partie de ce chapitre.

La deuxième partie est consacrée à l'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] contenant ou non des additifs et dont les proportions entre les différents constituants sont données dans le Tableau 11.

Enfin, la troisième partie, qui fait office de conclusion de ce chapitre, dresse un bilan des hypothétiques mécanismes d'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] à partir des éléments décrits dans les deux autres parties.

Tableau 10 : Compositions des différents systèmes binaires [Sulfate de Calcium – Laitier] étudiés (en % massique)

|                       | Sulfate de calcium | Laitier | Chaux | Sulfate de potassium | Eau  |
|-----------------------|--------------------|---------|-------|----------------------|------|
| majoritaire laitier   | 8.5                | 85.5    | 3     | 3                    | 42.7 |
| majoritaire anhydrite | 55.3               | 37.8    | 3     | 3                    | 42.7 |

Tableau 11 : Compositions des différents systèmes ternaires [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] étudiés (en % massique)

|               | CAC  | Sulfate de calcium | Laitier | Chaux | Sulfate de potassium | Eau  |
|---------------|------|--------------------|---------|-------|----------------------|------|
| avec additifs | 14.1 | 47                 | 32.9    | 3     | 3                    | 42.7 |
| sans additif  | 15   | 50                 | 35      | 0     | 0                    | 42.7 |

## 2 Hydratation du système binaire [Sulfate de Calcium – Laitier] en présence d'additifs

Le système majoritaire en laitier a permis de choisir les techniques et indicateurs à suivre pour apporter des éléments de compréhension aux mécanismes d'hydratation.

Un rappel est posé sur le système majoritaire en laitier et un moyen pour resaturer le système afin de d'accentuer l'hydratation du laitier est mis en œuvre.

Ensuite, dans le but de se resituer dans le contexte de ces travaux de recherche, la proportion entre le laitier et le sulfate de calcium est inversée. Le système alors étudié est composé majoritairement de sulfate de calcium et permet d'accentuer les interactions entre l'activation du laitier et la catalyse de l'anhydrite.

## 2.1. Visualisation du potentiel du laitier

La composition étudiée pour la visualisation du potentiel du laitier est :

85.5% laitier + 8.5% anhydrite + 3% chaux + 3% sulfate de potassium ( $e/l = 0.427$ )

*Ce système est noté « [C\$-L] maj. L »*

Les faits marquants du chapitre précédent sont :

### En conservation à l'air

L'ettringite, présente dès le démoulage, justifie l'hydratation donc l'activation du laitier par la chaux et le sulfate de potassium. En effet, pour rappel, après 24 heures de conservation, sans additif, la pâte de laitier ne durcit pas et l'ettringite n'est pas formée (cf chapitre 2).

L'activation de l'anhydrite est effective également dès l'hydratation du liant car du gypse et de la syngénite sont présents. Quelle que soit l'échéance de caractérisation, après 7 jours, les quantités de gypse, de syngénite et d'anhydrite n'évoluent plus.

Ces deux réactions se produisent simultanément car les différents hydrates formés coexistent.

Mais, le système se désature rapidement (dès 7 jours). Il n'y a plus assez d'eau pour que l'hydratation se poursuive (cela est justifié par les bilans hydriques et par la stagnation de la quantité d'anhydrite en diffraction des rayons X) et la carbonatation des ettringites entraîne une chute des performances mécaniques (cf chapitre 3).

### En conservation endogène

Comme pour la conservation à l'air, le laitier est activé car de l'ettringite est formée. L'anhydrite s'hydrate et réagit avec les activateurs du laitier (notamment avec le sulfate de potassium) car du gypse et de la syngénite sont formés. Cependant, ces phases sulfatées (anhydrite, gypse et syngénite) sont intégralement consommées au cours de la cure.

Le système est peu désaturé (environ 20% de désaturation) donc les réactions d'hydratation doivent continuer jusqu'à épuisement des anhydres.

Après 4 semaines de cure, la quantité d'ettringite n'augmente plus. Le système étant déficitaire en anhydrite et en aluminium (car la quantité d'anhydrite ajoutée n'est que de 8,5% et que l'aluminium provient uniquement du laitier qui ne contient que 11% d' $Al_2O_3$ ), il est possible que ce soient les hydrates du laitier ne contenant pas de sulfate et d'aluminium qui vont précipiter. Dans ce cas, c'est la formation de gels de C-S-H qui devrait prédominer dans la réaction d'hydratation du système [Laitier – Sulfate de Calcium – Chaux – Sulfate de Potassium] (cf chapitre 2).

### 2.1.1. Influence de la cure sous eau sur la texturation du matériau

---

Dans le chapitre précédent, les corrélations performances mécaniques – eau liée et performances mécaniques – porosité totale existent. En curant sous eau, les performances mécaniques et l'eau liée sont du même ordre de grandeur qu'en cure endogène donc la corrélation entre les résistances en compression et l'eau liée existe (Figure 101).

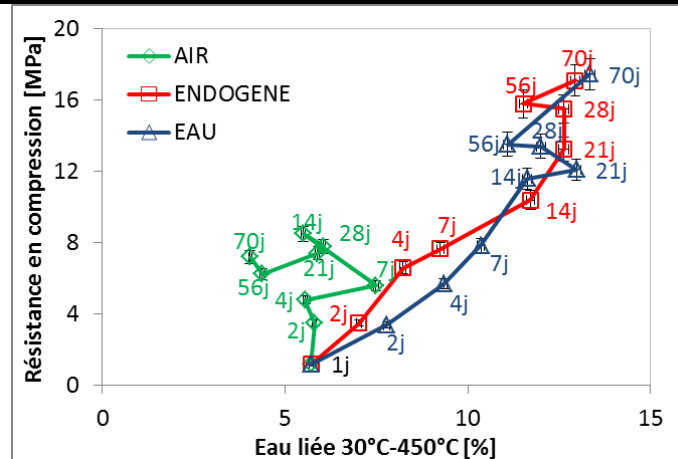


Figure 101 : Evolution des résistances en compression et de l'eau liée en fonction de la cure (système [C\$ - L] maj. L)

La distribution poreuse et la porosité totale présentées sur la Figure 102 sont également affectées de la même façon lorsque la dessiccation est empêchée, avec cependant une accentuation de la diminution de l'intensité de la population des pores centrée sur 0,1  $\mu\text{m}$  pour la cure sous eau.

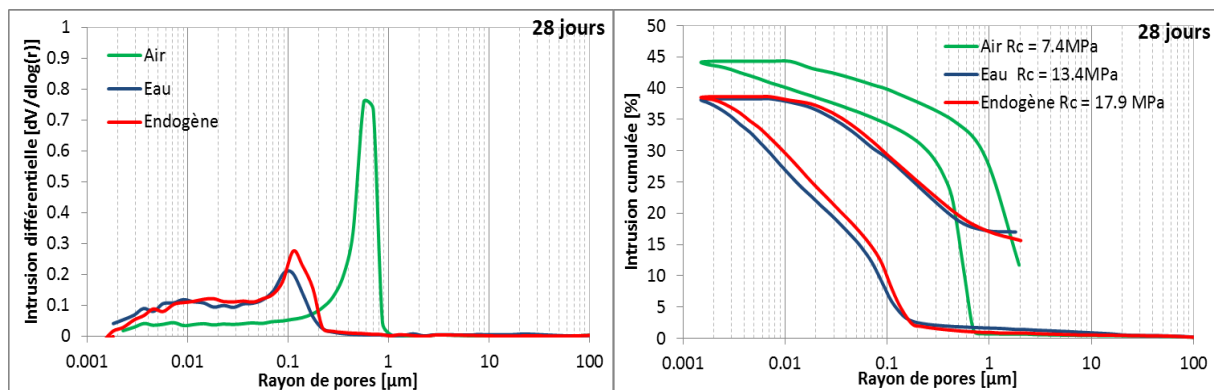


Figure 102 : Influence de la conservation sur les distributions poreuses (système [C\$ - L] maj. L)

Dans le chapitre 1, la caractérisation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] en fonction de différentes conservations a mis en exergue le risque d'expansion et de fissuration lors de la cure sous eau pour les systèmes contenant peu de ciment alumineux. Pour ce système majoritaire en laitier, les éprouvettes conservées sous eau ne sont pas soumises à un gonflement qui entraîne la fissuration.

Etant donné que c'est sous eau que le risque de fissuration peut être visualisé, les deux modes de cure qui seront étudiés pour les différents systèmes sont la cure sous eau et la conservation en condition de séchage.

En s'intéressant au degré de saturation des pores, en conservant les éprouvettes sous eau, le système est à nouveau désaturé, mais le niveau de désaturation n'est que de l'ordre de 10% (Figure 103).

Réhydrater les systèmes après un séchage et une désaturation des pores permet-il aux réactions d'hydratation de redémarrer ?

Quel serait l'impact d'un système dont la porosité est saturée en eau sur les performances mécaniques, l'assemblage des hydrates et la texturation du matériau ?



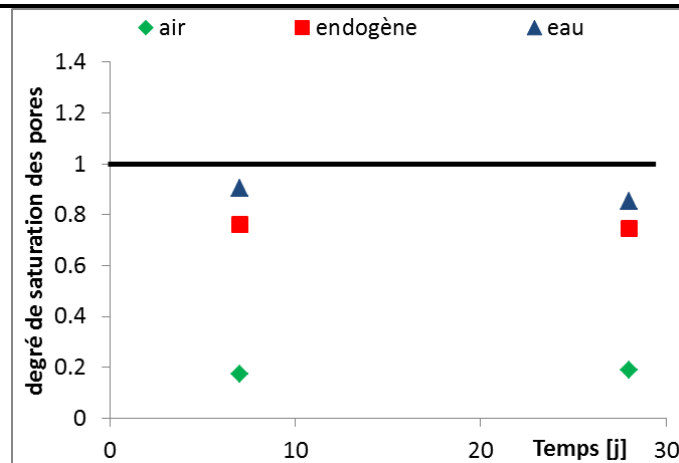


Figure 103 : Degré de saturation des pores en fonction de la conservation (système [C\$ - L] maj. L)

### 2.1.2. Impact de la réhydratation

Conserver les systèmes sous eau ne permet pas la saturation de la porosité. L'approche mise en place pour essayer de saturer la porosité consiste à désaturer au maximum le système, en le conservant à l'air, et à le réhydrater en le curant sous eau. Le but de cette cure est de se rapprocher d'un degré de saturation égal à 1 et de vérifier si les réactions d'hydratation du système peuvent redémarrer. Cette réponse est intéressante pour des applications subissant des cycles « humidité – séchage ».

Les degrés de saturation calculés pour le système curé à l'air, en endogène, sous eau ou en réhydratation sont présentés sur la Figure 104.

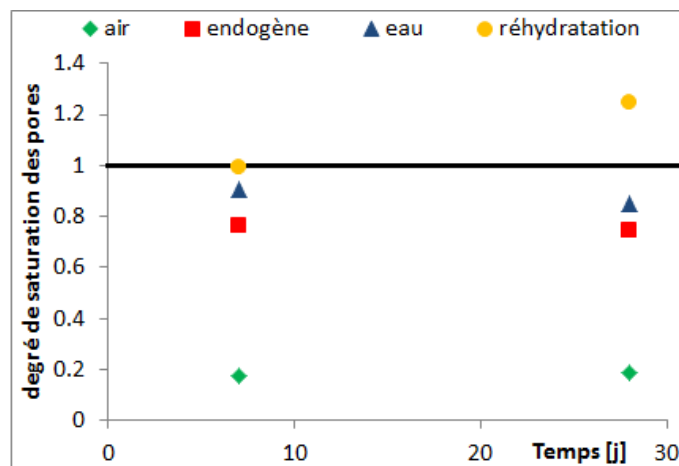


Figure 104 : Degré de saturation des pores en fonction de la conservation (système [C\$ - L] maj. L)

Réhydrater les systèmes après une conservation à l'air entraine la saturation en eau des pores. Après 14 jours de conservation à l'air et 7 jours de cure sous eau, le degré de saturation des pores est égal à 1. Au bout de 28 jours, il passe à 1,2. (*Le degré de saturation ne peut être supérieur à 1 : la valeur de 1,2 doit être due à un artefact de mesure et/ou à la propagation des erreurs : cf. chapitre 5, paragraphe 3.2.1.3*). Ce mode de cure permet de dépasser le degré de saturation obtenu sous eau (il avoisine 0,9 sous eau).

Comment cette saturation des pores impacte sur les performances mécaniques ?

### 2.1.2.1. Réponse sur les performances mécaniques

La réponse des différents modes de conservation sur le comportement performantiel est mesurée au cours du temps et est présenté sur la Figure 105.

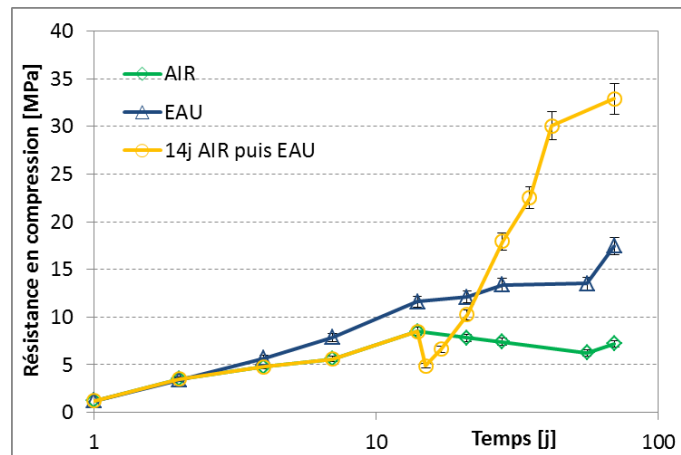


Figure 105 : Impact de la réhydratation sur les performances mécaniques (système [C\$ - L] maj. L)

Lorsque les éprouvettes sont conservées 14 jours à l'air, la remise sous eau entraîne une chute des performances mécaniques (la résistance en compression passe de 8,5MPa à 14 jours à l'air à 4,9MPa à 14 jours à l'air et 1 jour sous eau). Après cette échéance, les performances mécaniques augmentent pour atteindre 33MPa à 70 jours en réhydratant contre 17,5MPa sous eau.

En réhydratant, le potentiel de performance mécanique obtenu sous eau est dépassé et la cinétique de montée en résistance est différente.

Comment expliquer ces différences de performances mécaniques ?

### 2.1.2.2. Réponse sur le bilan hydrique

S'intéresser aux bilans hydriques (Figure 106) des systèmes curés sous eau dès le démoulage ou après 14 jours de séchage devrait fournir des éléments de compréhension au gain de résistance obtenu en réhydratation.

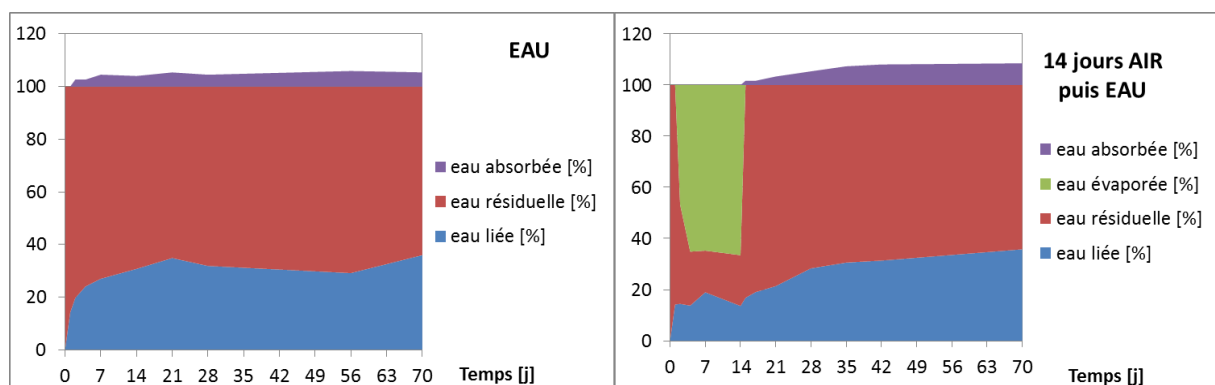


Figure 106 : Impact de la réhydratation sur le bilan hydrique (système [C\$ - L] maj. L)

Au dernier point de mesure, quelle que soit la cure, les bilans hydriques sont similaires. Les quantités d'eau liée et d'eau résiduelle sont du même ordre de grandeur ce qui signifie que la quantité d'hydrates formés est similaire.

L'augmentation de l'eau liée pour le système ayant subi 14 jours de séchage avant d'être conservé sous eau permet d'affirmer que les réactions d'hydratation peuvent redémarrer lorsque le système est réhydraté.

La différence de cinétique de montée en résistance et le niveau obtenu ne peuvent être expliqués par la quantité d'eau liée. En revanche, la quantité d'eau absorbée est supérieure lors de la réhydratation. Cela est corrélé avec le degré de saturation qui est supérieur en réhydratation par rapport à la cure sous eau. Désaturer en eau le système avant de le réhydrater entraîne une saturation plus importante.

#### 2.1.2.3. Réponse sur le bilan des phases sulfatées

Comme la quantité d'hydrates (mesurée par la quantification de l'eau liée) ne justifie pas les différences de performances mécaniques entre les deux modes de cure sous eau. Alors l'assemblage des phases sulfatées, présenté sur la Figure 107 est susceptible d'être différent.

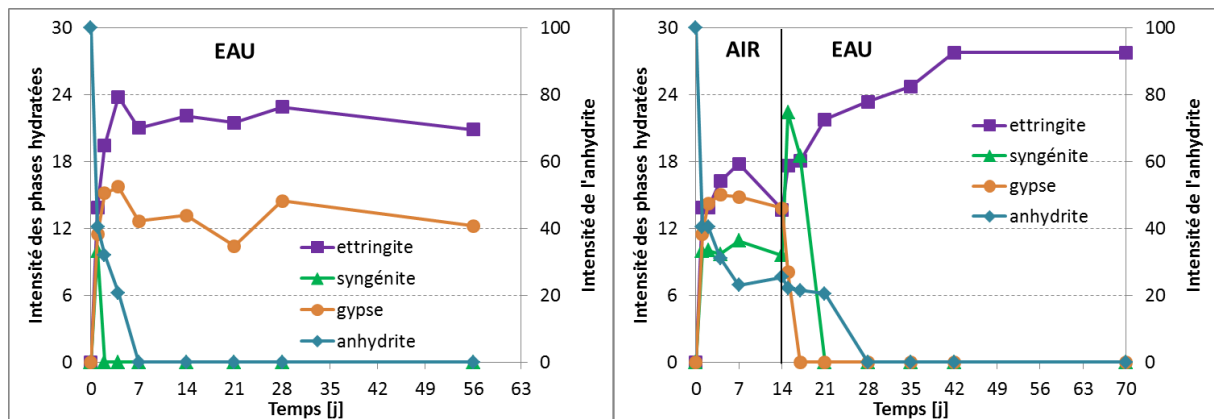


Figure 107 : Impact de la réhydratation sur l'assemblage des phases sulfatées (système [C\$ - L] maj. L)

Concernant les phases sulfatées suivies au cours du temps, leur assemblage diffère selon la cure réalisée. L'anhydrite est consommée intégralement en 7 jours de cure sous eau contre 28 jours en conservant à l'air puis sous eau (il faut attendre 14 jours après la remise sous eau pour que la totalité de l'anhydrite soit consommée). Le niveau d'ettringite obtenu en réhydratant les éprouvettes est supérieur à celui obtenu en cure sous eau.

En cure sous eau dès le démoulage, la présence de gypse est synonyme d'hydratation de l'anhydrite. Le gypse formé ne semble pas être consommé pour la formation de l'ettringite (les différences de « quantités » entre 2 échéances sont probablement dues aux artefacts de mesure car à 7 jours et 56 jours, la quantité de gypse est du même ordre de grandeur). Concernant la cure en réhydratation, le gypse formé en condition de séchage est consommé dès la mise sous eau.

La réaction d'hydratation de l'anhydrite est renforcée par la présence de syngénite (sulfate double de calcium et potassium). La syngénite est consommée lors de la mise sous eau.

L'assemblage d'hydrates étant différent selon la cure réalisée, il pourrait être relié aux performances mécaniques. Dans ce cas, il semblerait que la coexistence du gypse et d'ettringite entraîne des performances mécaniques plus faibles que l'unique présence d'ettringite.

#### 2.1.2.4. Réponse sur les porosités par intrusion de mercure

Pour compléter ces faits et hypothèses, l'impact de la réhydratation sur les distributions poreuses est évalué. Celles-ci sont mesurées à 7 jours, lorsque les performances mécaniques mesurées sous eau ou en réhydratation sont du même ordre de grandeur et à

28 jours lorsque le comportement performantiel est différent entre les deux cures. Les résultats sont présentés sur la Figure 108.

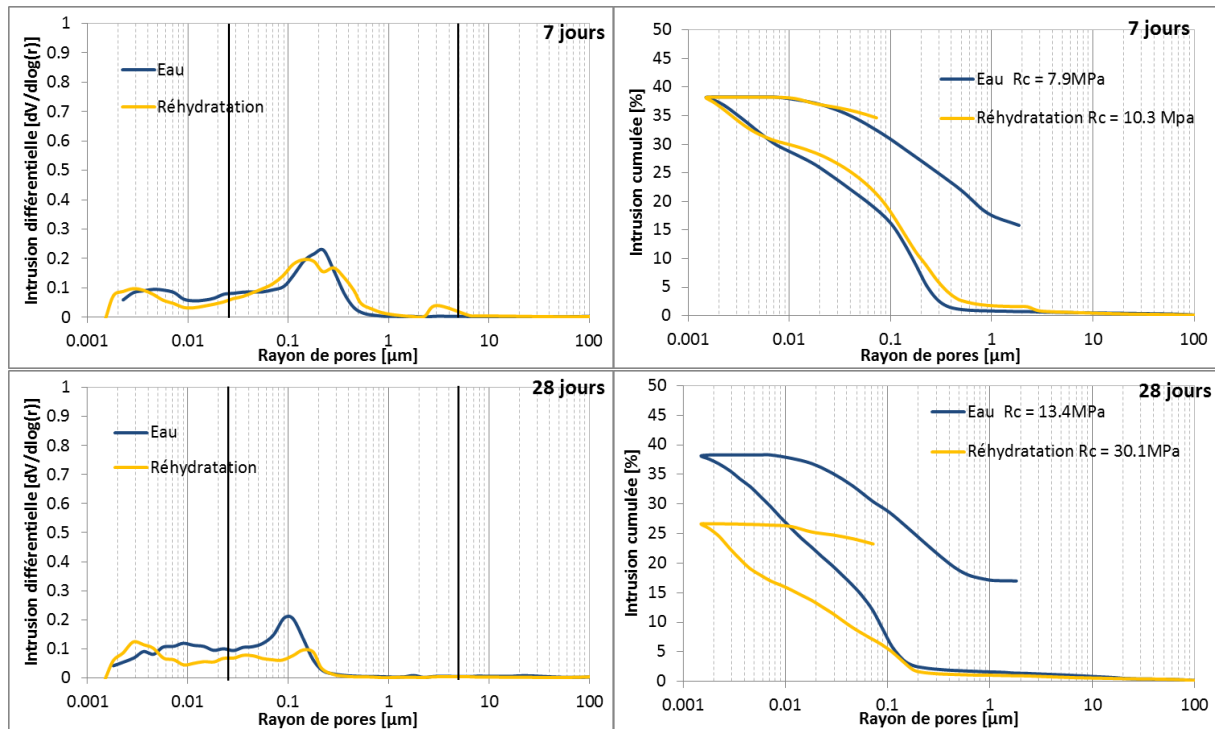


Figure 108 : Impact de la réhydratation sur les distributions poreuses (système [C\$ - L] maj. L)

Après 7 jours de cure sous eau (pour l'essai de réhydratation, cette échéance correspond à 14 jours de conservation à l'air et 7 jours de cure sous eau), le niveau de performance mécanique est peu différent (environ 8 MPa sont mesurés en cure sous eau contre environ 10 MPa en réhydratant). Il en est de même pour la distribution poreuse et la porosité totale.

En revanche, après 28 jours de cure sous eau, la porosité totale est fortement influencée par la réhydratation des éprouvettes. Celle-ci passe de 38,17 % à 26,62 % en réhydratant alors qu'elle ne bouge pas en curant uniquement les éprouvettes sous eau (la porosité totale est égale à 38,21 % à 7 jours et 38,12 % à 28 jours). La distribution poreuse se trouve également modifiée lors de la réhydratation, la famille de macropores comprises entre 0.025  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  diminue au profit de la mésoporosité ( $< 0.025 \mu\text{m}$ ).

### 2.1.3. Conclusion

Le potentiel du laitier est dévoilé lorsque les systèmes subissent un séchage, qui entraîne une désaturation complète de la porosité, avant d'être curés sous eau. Réhydrater les systèmes entraîne la saturation en eau de la porosité ce qui permet au laitier de réagir de façon plus importante qu'en curant uniquement le système sous eau. Réhydrater le système après un temps de séchage entraîne une augmentation des performances mécaniques.

Le Tableau 12 récapitulant les observations faites sur le système binaire [Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en laitier ayant subi des modes de conservation différents permet de poser les faits et hypothèses de mécanismes d'hydratation.

*Tableau 12 : Récapitulatif de l'impact de la cure (56 jours) sur l'hydratation du système binaire composé de 85.5% de laitier, 8.5% de sulfate de calcium, 3% de chaux, 3% de sulfate de potassium et 42.7% d'eau*

|   |            | air  | endogène | eau  | réhydratation |
|---|------------|------|----------|------|---------------|
| Résistance en compression [MPa]         |            | 7.2  | 17.1     | 17.5 | 32.9          |
| Porosité totale [%]                     |            | 44.9 | 38.2     | 38.1 | 26.6          |
| Degré de saturation                     |            | 0.2  | 0.8      | 0.9  | 1.2           |
| Eau liée [%]                            |            | 9.9  | 34.8     | 36   | 35.8          |
| Assemblage des anhydres et des hydrates | anhydrite  | →    | ✗        | ✗    | ✗             |
|   | ettringite | ↘    | →        | →    | →             |
|   | gypse      | →    | ✗        | →    | ✗             |
|   | syngénite  | →    | ✗        | ✗    | ✗             |

(avec : → : quantité constante ; ↘ : consommation ; ✗ : consommation totale)

Les additifs (chaux et sulfate de potassium) impactent sur le laitier et le sulfate de calcium lors de la fabrication de la pâte.

La réaction du laitier en présence de chaux et de sulfate de potassium entraîne l'hydroxylation du laitier visible notamment par la rupture des liaisons ioniques Al-O qui entraîne la précipitation d'ettringite. Dans ce cas, la chaux intervient sur le pH du système qui devrait avoisiner 12 afin de se situer au-dessus du seuil d'attaque du laitier (cf. chapitre 2). Le rôle du sulfate de potassium sur l'hydratation du laitier n'est pas défini.

La réaction d'hydratation du sulfate de calcium anhydre en présence de sulfate de potassium entraîne la formation de syngénite. La transformation de l'anhydrite en gypse doit être accélérée par la présence de chaux et/ou de sulfate de potassium.

En faisant varier le mode de conservation des systèmes, c'est la teneur en eau et le degré de saturation des pores qui déterminent la réaction du laitier.

A l'air, le système est rapidement désaturé. Dès 7 jours de conservation, les réactions d'hydratation sont bloquées, le laitier et l'anhydrite se trouvent dans un état figé. La réaction d'activation du laitier n'est effective qu'au démoulage avec la formation d'ettringite et l'anhydrite est catalysée avec la présence de gypse et de syngénite.

Lorsque la dessiccation est empêchée, il semble que ce soit le degré de saturation des pores qui détermine la réaction du laitier. En s'appuyant sur les performances mécaniques et la texturation du matériau, il est possible d'émettre l'hypothèse que l'activation du laitier a lieu en réhydratant le système.

Pour une désaturation de l'ordre de 10 à 20 %, les performances mécaniques, la texturation du matériau, la porosité et la quantité d'hydrates sont similaires. En revanche, l'assemblage des hydrates diffère. Sous eau, il semble qu'il y ait une concomitance des réactions d'activation du laitier et de catalyse de l'anhydrite, alors qu'en endogène, il ne semble que seule l'activation du laitier se produise.

## 2.2.Méthodologie

La première partie de ce chapitre fait le lien avec le chapitre 3 en termes de système étudié et de techniques expérimentales. Elle a permis d'introduire la notion de réhydratation des éprouvettes pour dévoiler le potentiel du laitier.

Ainsi, pour poser des hypothèses de mécanismes, les conservations des systèmes à l'air, sous eau et en réhydratation sont généralisées à tous les systèmes et sont analysées. La cure endogène est mise de côté car elle ne présente pas de grandes différences avec la cure sous eau (pour ce qui concerne la texturation du matériau et la quantité d'hydrates) ou la cure en réhydratation (pour ce qui est de l'assemblage des hydrates dans le cas du système majoritaire en laitier).

La méthodologie de travail étant développée sur le système majoritaire en laitier, elle est transposée pour l'étude des autres systèmes.

Ainsi, la suite de ce chapitre a pour but de comparer l'influence de la conservation à l'air, sous eau et en réhydratation sur l'hydratation des différents systèmes.

Les trois systèmes visant à recomposer pas à pas le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en sulfate de calcium sont les suivants :

- Il s'agit pour le système majoritaire en sulfate de calcium ne contenant pas de ciment alumineux de visualiser l'interaction entre les réactions d'hydratation du laitier et du sulfate de calcium. Pour cela, le système étudié est composé de 55,3 % de sulfate de calcium, 38,7 % de laitier, 3 % de chaux, 3 % de sulfate de potassium et 42,7 % d'eau.
- Ensuite, le ciment alumineux est ajouté dans le système. Le liant étudié est composé de 14,1 % de ciment alumineux, de 47 % de sulfate de calcium, de 32,9 % de laitier, de 3 % de chaux, de 3 % de sulfate de potassium et 42,7 % d'eau. L'objectif découlant de l'étude de système est d'identifier le rôle du ciment alumineux vis-à-vis de l'activation du laitier et de la catalyse de l'anhydrite.
- Enfin, les additifs sont retirés du système car ils interagissent avec les différents constituants du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier].

La compréhension des mécanismes d'hydratation de tels systèmes se fait à l'aide des techniques et indicateurs choisis.

Tout d'abord, les performances mécaniques et les porosités par intrusion de mercure vont permettre de qualifier la texturation du matériau.

Puis, un bilan des phases cristallisées anhydres et hydratées est réalisé afin d'évaluer l'hydratation de ces systèmes. Cependant, ce bilan est incomplet à cause des phases amorphes (laitier et gels de C-S-H et d'AH<sub>3</sub>) qui ne sont pas suivies.

Pour finir, un bilan hydrique permettant de relier les performances mécaniques à la quantité d'hydrate ainsi qu'au degré de saturation des pores est réalisé.

---

## 2.3.Interaction entre activation du laitier et catalyse de l'anhydrite

Le système est composé majoritairement de sulfate de calcium afin d'accentuer l'hydratation de l'anhydrite et ainsi d'évaluer les interactions existantes entre l'activation du laitier et la catalyse de l'anhydrite.

Ce système contient 55,3 % d'anhydrite, 38,7 % de laitier, 3 % de chaux et 3 % de sulfate de potassium. ( $e/l = 0.427$  et est noté « système [C\$ - L] maj. C\$ »).

### 2.3.1. Réponse sur les performances mécaniques

Les performances mécaniques obtenues (Figure 109) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec le système majoritaire en laitier. Cependant, lorsque le système contient majoritairement du sulfate de calcium, les performances mécaniques mesurées sur les éprouvettes conservées sous eau sont plus faibles jusqu'à 50 jours que celles mesurées sur les éprouvettes conservées à l'air. En revanche, lors de la réhydratation des éprouvettes, le potentiel mesuré à l'air ou sous eau est largement dépassé, comme cela est le cas avec le système binaire majoritaire en laitier.

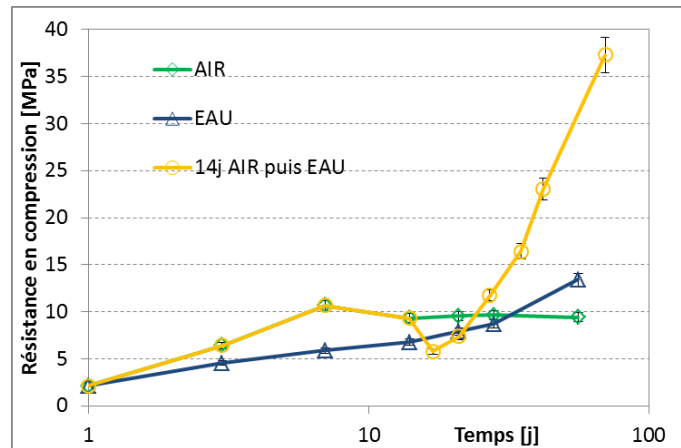


Figure 109 : Evolution des performances mécaniques du système majoritaire en sulfate de calcium en fonction du mode de conservation (système [C\$ - L] maj. C\$)

A l'air, les performances mécaniques passent de 2,1 MPa à 1 jour à 10,7 MPa à 7 jours (cette valeur correspond au maximum des performances mécaniques obtenues avec ce système curé à l'air) puis diminuent jusqu'à 9,4 MPa à 56 jours.

Sous eau, les performances mécaniques augmentent en continu de 2,1 MPa à 1 jour à 13,4 MPa à 56 jours.

En réhydratation, dès la mise sous eau, les performances mécaniques chutent, elles passent de 9,3 MPa à 14 jours à l'air à 5,8 MPa à 14 jours à l'air et 3 jours sous eau. Après cette échéance, les résistances augmentent avec une cinétique différente à celle de la cure sous eau, jusqu'à atteindre 37,3 MPa à 70 jours (70 jours de cure en réhydratation correspond à 14 jours de conservation à l'air + 56 jours de cure sous eau).

### 2.3.2. Réponse sur les porosités par intrusion de mercure

Comme pour le système binaire majoritaire en laitier, les porosités par intrusion de mercure sont mesurées à 7 jours et 28 jours pour les systèmes curés à l'air, sous eau dès le démoulage et sous eau après 14 jours de séchage (pour le système en réhydratation, les échéances de caractérisation de la distribution poreuse sont 14 jours à l'air + 7 jours sous eau et 14 jours à l'air + 28 jours sous eau) (Figure 110).



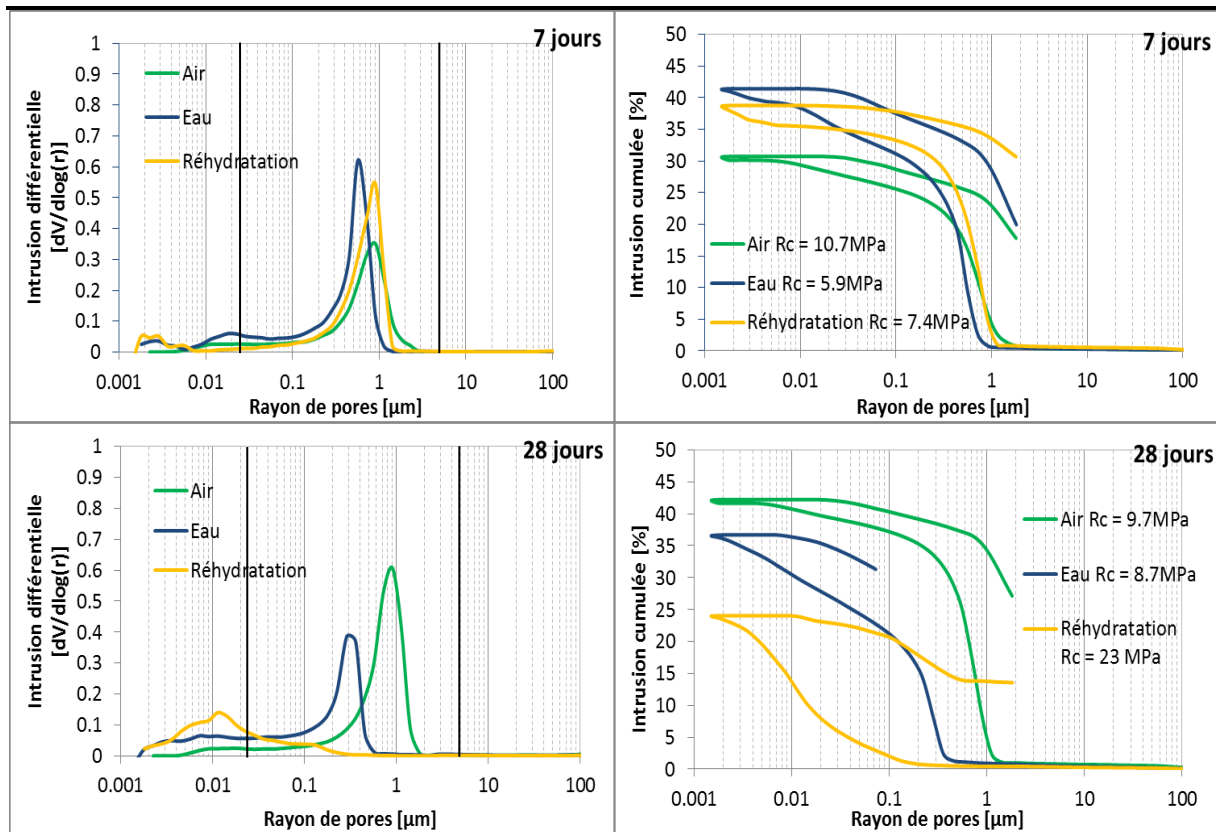


Figure 110 : Influence du mode de conservation sur les distributions poreuses (système [C\$ - L] maj. C\$)

A 7 jours, les distributions poreuses, pour les systèmes conservés à l'air, sous eau ou en réhydratation, sont similaires. A l'air, la famille principale de pores est centrée sur 0,9  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à des macropores. C'est également le cas pour la réhydratation. Sous eau, la famille principale de pores est un peu plus fine et est centrée sur 0,6  $\mu\text{m}$ . En revanche, en réhydratation, quelques mésopores sont également présents avec une famille s'étalant de 0,0018  $\mu\text{m}$  à 0,007  $\mu\text{m}$ . Sous eau, cette famille de mésopores existe également ainsi qu'une autre famille de mésopores dont leurs rayons sont compris entre 0,008  $\mu\text{m}$  et 0,05  $\mu\text{m}$ . Pour cette cure, la famille principale de pores centrée sur 0,6  $\mu\text{m}$  correspond à de la macroporosité. Les porosités totales diminuent avec l'augmentation des performances mécaniques (Figure 110).

Après 28 jours de conservation à l'air, la distribution poreuse mesurée est constituée de macroporosité, centrée sur 0,9  $\mu\text{m}$ , comme après 7 jours de séchage. Cependant, l'intensité de la distribution poreuse est plus importante à 28 jours qu'à 7 jours signe d'une quantité de pores plus grande. Cela est confirmé par la porosité totale qui augmente de 30,6 % à 42,1 %. Sous eau, le rayon des pores diminue. Il passe de 0,6  $\mu\text{m}$  à 0,3  $\mu\text{m}$ . Il existe également de la mésoporosité. La porosité totale a diminué par rapport à 7 jours, il en est de même pour l'intensité de la distribution poreuse. En réhydratant les systèmes, quasiment toute la macroporosité a disparu et ne subsiste que, principalement, de la mésoporosité dont le rayon moyen des pores est centré sur 0,01  $\mu\text{m}$ . La porosité totale a largement diminué pour passer de 38,6 % à 7 jours à 24 % à 28 jours. Ce résultat est corrélé avec le gain important de résistance mécanique (la résistance en compression est égale à 7,4 MPa à 7 jours contre 23 MPa à 28 jours).

L'intensité de la distribution poreuse et la porosité totale mesurées à 7 jours sont corrélées avec le niveau de performances mécaniques. Plus la résistance en compression est importante, plus la porosité totale est faible.



La différence de distribution poreuse entre les éprouvettes conservées à l'air, sous eau dès le démoulage ou sous eau après 14 jours de séchage devrait s'expliquer par l'assemblage des phases sulfatées suivies.

### 2.3.3. Réponse sur le bilan des phases sulfatées

Les phases sulfatées sont suivies au cours du temps par diffraction des rayons X, leurs intensités sont présentées sur la Figure 111.

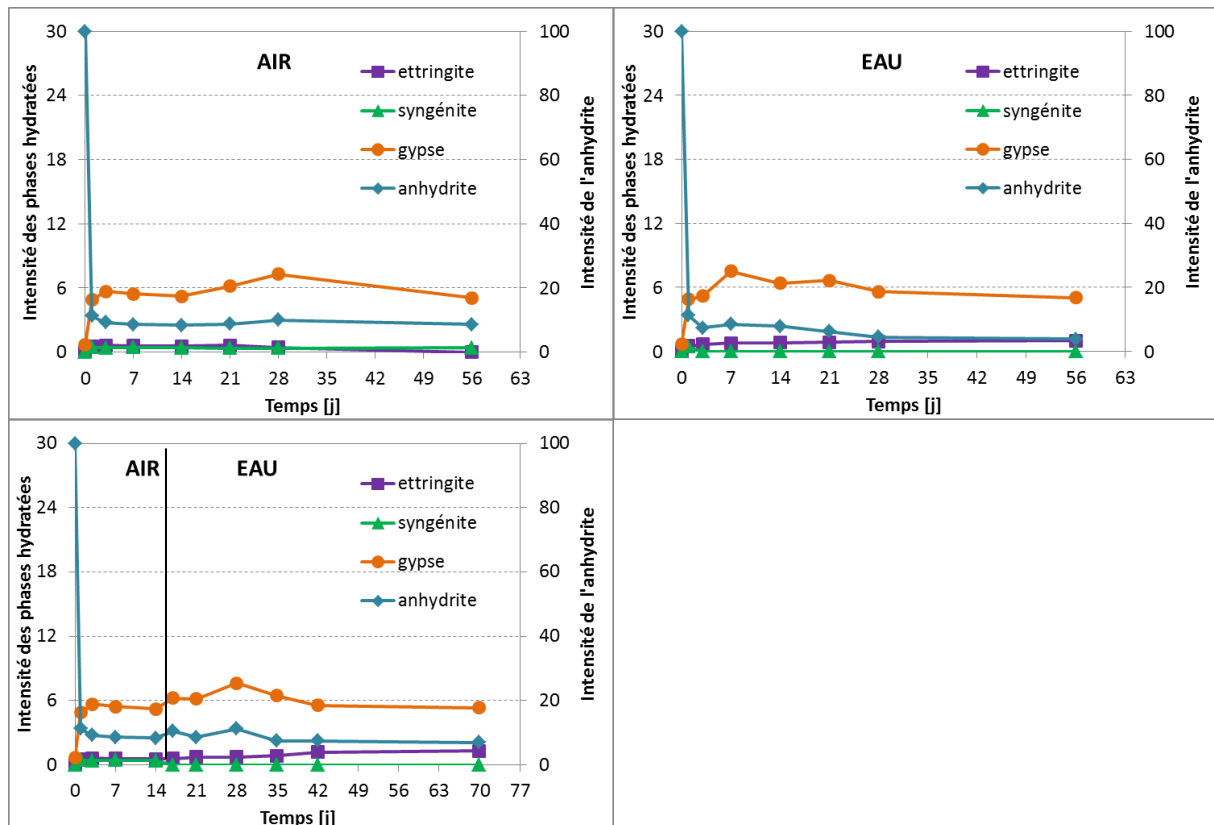


Figure 111 : Suivi des phases sulfatées au cours du temps et pour les différentes conservations (système [CS - L] maj. CS)

En condition de séchage, l'ettringite formée devrait carbonater au cours du temps. La catalyse de l'anhydrite est confirmée par la présence de gypse et de syngénite.

En conservant les éprouvettes sous eau, immédiatement après le démoulage ou après 14 jours à l'air, l'assemblage des hydrates suivis est le même. La formation d'ettringite ne semble pas limitée dans le temps et l'hydratation de l'anhydrite entraîne la formation de gypse et de syngénite. Contrairement à la conservation à l'air, la mise sous eau des éprouvettes entraîne la disparition de la syngénite.

Dans tous les cas, quelle que soit le mode de conservation et l'échéance de temps, de l'anhydrite résiduelle est présente.

Le bilan des phases sulfatées ne peut expliquer ni la différence de performances mécaniques ni la différence de texturation.

### 2.3.4. Corrélation avec l'eau liée

L'évolution des résistances en compression en fonction de l'eau liée pour les différents modes de conservation au cours du temps est présentée sur la Figure 112.

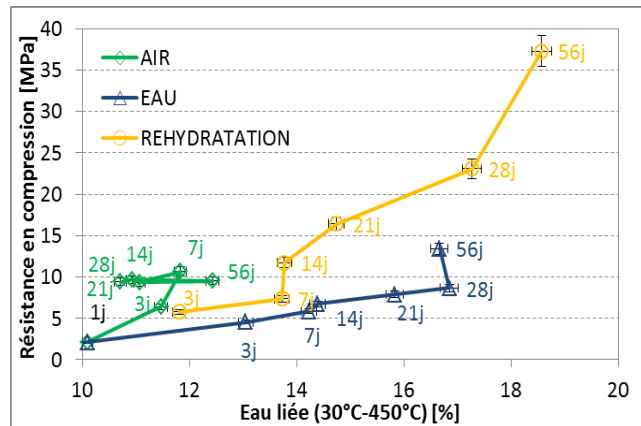


Figure 112 : Evolution de la résistance et de l'eau liée en fonction de la conservation (système [C\$ - L] maj. C\$)

La quantité d'eau liée et les performances mécaniques mesurées sur les éprouvettes conservées à l'air sont plus faibles que celles mesurées sur les éprouvettes curées sous eau (immédiatement au démoulage ou après 14 jours de séchage).

Pour les cures sous eau, en reliant l'eau liée aux résistances en compression, à quantité équivalente d'eau liée, le niveau de performances mécaniques est différent. Mais à échéance de cure identique, la quantité d'eau liée est toujours supérieure dans le cas de la réhydratation. Donc c'est la quantité d'hydrates et la texturation du matériau qui déterminent la résistance du matériau.

### 2.3.5. Conclusion

Comme pour le système binaire majoritaire en laitier, la réhydratation du système binaire majoritaire en sulfate de calcium entraîne la saturation en eau des pores après 28 jours de cure sous eau (Figure 113). Pour la conservation à l'air et la cure sous eau, les pores ne sont pas saturés (le degré de saturation est de 0,14 à l'air contre 0,68 sous eau).

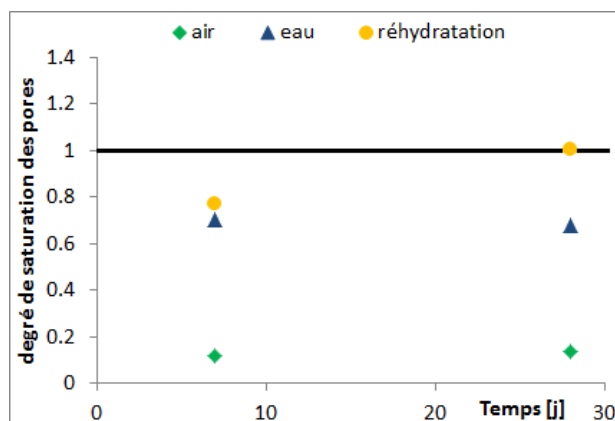


Figure 113 : Degré de saturation des pores en fonction des différentes conservations (système [C\$ - L] maj. C\$)

Les différences des performances mécaniques obtenues pour les trois modes de conservation s'explique par le degré de saturation des pores.

A l'air, la résistance en compression n'augmente plus après 7 jours, le système est désaturé en eau.

La mise sous eau du système, immédiatement au démoulage ou après 14 jours de séchage à l'air, entraîne des degrés de saturation différents. Cette différence de degré de saturation impacte sur le niveau de performance mécanique comme cela est précisé dans le Tableau 13 qui dresse un récapitulatif de l'impact de la cure sur l'hydratation du système binaire composé majoritairement de sulfate de calcium.

Comme pour le système binaire [Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en laitier, une saturation en eau des pores induit une évolution plus importante des performances mécaniques. C'est, à priori, la réaction d'hydratation du laitier qui est à l'origine de ce gain de résistance.

*Tableau 13 : Récapitulatif de l'impact de la cure sur l'hydratation du système binaire composé de 38.7% de laitier, 55.3% de sulfate de calcium, 3% de chaux, 3% de sulfate de potassium et 42.7% d'eau*

|   |            | air | eau  | réhydratation |
|---|------------|-----|------|---------------|
| Résistance en compression [MPa]         |            | 9.4 | 13.4 | 37.3          |
| Porosité totale [%]                     |            | 42  | 36.6 | 24            |
| Degré de saturation                     |            | 0.1 | 0.7  | 1             |
| Eau liée [%]                            |            | 28  | 46.8 | 53.4          |
| Assemblage des anhydres et des hydrates | anhydrite  | →   | →    | →             |
|   | ettringite | ✕   | ↗    | ↗             |
|   | gypse      | →   | →    | →             |
|   | syngénite  | →   | ✕    | ✕             |

(avec : → : quantité constante ; ↗ : formation ; ✕ : consommation totale)

Ainsi, les conclusions et hypothèses suivantes peuvent être tirées :

La prise du système binaire majoritaire en sulfate de calcium est assurée par l'activation du laitier (justifiée par la formation d'ettringite) et par l'hydratation de l'anhydrite (justifiée par la formation de gypse et de syngénite).

La conservation du système à l'air entraînant la désaturation du système, les réactions d'hydratation sont arrêtées et le système doit carbonater.

Pour la cure sous eau et en réhydratation, l'assemblage des phases sulfatées est identique, en revanche, la texturation du matériau et la quantité d'hydrates formés sont différentes. Les performances mécaniques, la distribution poreuse et la porosité sont reliées au degré de saturation des pores.

Sous eau et en réhydratation, la présence de gypse est signe de la réaction d'hydratation du sulfate de calcium, la présence d'ettringite est signe de l'activation du laitier.

L'activation du laitier semble plus importante lors de la réhydratation des systèmes.

## **2.4. Conclusion et hypothèses de mécanismes d'hydratation du système binaire [Sulfate de Calcium – Laitier] en présence de chaux et de sulfate de potassium**

Que le système binaire [Sulfate de Calcium – Laitier] soit majoritaire en laitier ou majoritaire en sulfate de calcium, c'est l'apport d'additifs qui permet la présence

d'ettringite, de gypse et de syngénite qui sont des marqueurs de l'activation du laitier et de la catalyse de l'anhydrite.

En revanche, suivant la cure imposée au système, c'est l'une ou l'autre de ces réactions qui semblent prédominer sur l'autre.

Pour rappel, les compositions des deux systèmes étudiés et comparés sont données dans le Tableau 14.

*Tableau 14 : Compositions des différents systèmes binaires [Sulfate de Calcium – Laitier] étudiés (en % massique)*

|                       | Sulfate de calcium | Laitier | Chaux | Sulfate de potassium | Eau  |
|-----------------------|--------------------|---------|-------|----------------------|------|
| majoritaire laitier   | 8.5                | 85.5    | 3     | 3                    | 42.7 |
| majoritaire anhydrite | 55.3               | 37.8    | 3     | 3                    | 42.7 |

A l'air, la désaturation du système entraîne le blocage des réactions. L'ettringite, le gypse et la syngénite sont présents, ce qui confirme la concomitance des réactions d'hydratation du sulfate de calcium et du laitier et la présence d'anhydrite résiduelle confirme également la non-hydratation du système après quelques jours de conservation à l'air.

En empêchant la dessiccation, c'est la teneur en eau et le degré de saturation qui vont induire les mécanismes d'hydratation.

L'assemblage d'hydrates similaire entre les différentes conservations montre que la façon dont l'eau est ajoutée a également son importance.

Pour la cure sous eau, la coexistence de gypse et d'ettringite (dans le système majoritaire en laitier) est synonyme de concomitance des réactions d'hydratation du laitier et du sulfate de calcium. Pour le système majoritaire en sulfate de calcium, c'est la différence de distribution poreuse par rapport au système ayant subi une réhydratation qui justifie la concomitance des réactions d'hydratation du laitier et du sulfate de calcium.

Pour le système majoritairement composé de laitier, la consommation de l'anhydrite est totale. Pour la cure endogène et en réhydratation, il semble que l'activation du laitier prédomine sur la catalyse de l'anhydrite mais que l'activation du laitier n'est pas contrôlée uniquement par la présence d'eau. En effet, la quantité d'ettringite formée a atteint son maximum. Cela signifie d'une part que soit le soufre, provenant principalement du sulfate de calcium, soit l'aluminium, provenant du laitier, est complètement consommé et d'autre part, que c'est la formation de C-S-H qui contribue à la modification de la texturation du matériau qui entraîne des performances mécaniques différentes car la distribution poreuse du matériau est modifiée. Elle passe de macroporosité à mésoporosité, la porosité totale est diminuée, ce qui signifie un comblement des pores par les hydrates.

En basculant dans un système majoritaire en sulfate de calcium, ce sont les mêmes réactions qui se produisent. En revanche, le système contient de l'anhydrite résiduelle et la formation d'ettringite est alors limitée par la teneur en laitier. Ici, le maximum d'ettringite formé n'est pas atteint, ce qui laisse supposer que les performances mécaniques mesurées ne sont pas maximales. A nouveau, la distribution poreuse et la porosité totale sont différentes en réhydratation. La porosité est comblée par les hydrates.

### 3 Hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] en présence ou non d'additifs

Pour la compréhension des mécanismes d'hydratation dans le système ternaire, du ciment alumineux est ajouté.

En présence d'additifs, l'impact du ciment alumineux vis-à-vis des réactions d'activation du laitier et de catalyse de l'anhydrite est étudié.

Pour la seconde partie de ce chapitre, les mécanismes d'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] sont évalués en l'absence d'additif afin d'identifier les interactions dues à la présence d'additifs entre l'hydratation du liant ettringitique, la catalyse de l'anhydrite et l'activation du laitier.

#### 3.1. Interaction entre l'activation du laitier, la catalyse de l'anhydrite et le ciment alumineux

Le système étudié est composé de 14,1 % de ciment alumineux, de 47 % de sulfate de calcium, de 32,9 % de laitier, de 3 % de chaux et de 3 % de sulfate de potassium et est noté « système [CAC - C\$ - L] avec additifs ».

##### 3.1.1. Réponse sur les performances mécaniques

Le changement de couleur des éprouvettes après la cure sous eau prouve que le laitier a réagi (Figure 114). Cependant, en curant les systèmes sous eau, les systèmes expansent et fissurent. Ce sont les additifs qui sont à l'origine de la fissuration des éprouvettes car le système étudié fait partie du domaine non soumis à la fissuration (Figure 115).

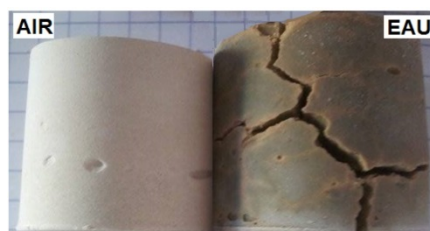


Figure 114 : Photographies des éprouvettes conservées à l'air et sous eau (système [CAC - C\$ - L] avec additifs)

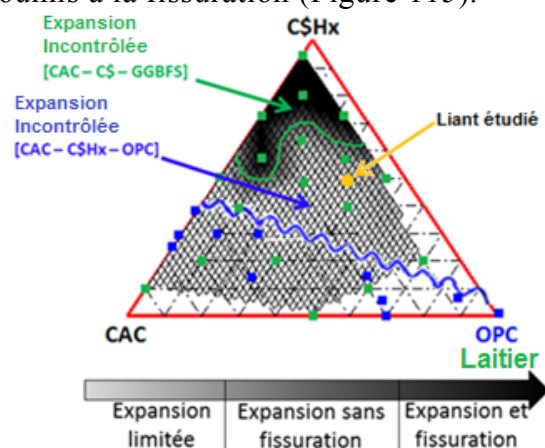


Figure 115 : Positionnement du liant étudié sur le diagramme ternaire [Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium - Laitier]

Ainsi, très rapidement après la mise sous eau, il n'est plus possible de mesurer des performances mécaniques. Même après un temps de séchage de 14 jours, une fois mises sous eau, les éprouvettes fissurent.

Les performances mécaniques présentées sur la Figure 116 montrent qu'en conservation à l'air, celles-ci augmentent jusqu'à 14 jours, pour atteindre 13,5 MPa puis diminuent jusqu'à 10 MPa à 56 jours. Comme pour tous les systèmes étudiés, la conservation des

éprouvettes à l'air entraîne une chute des performances mécaniques au bout de quelques jours.

Vu le caractère expansif de ce système curé sous eau, les performances mécaniques et les porosités par intrusion de mercure n'ont pu être mesurées.

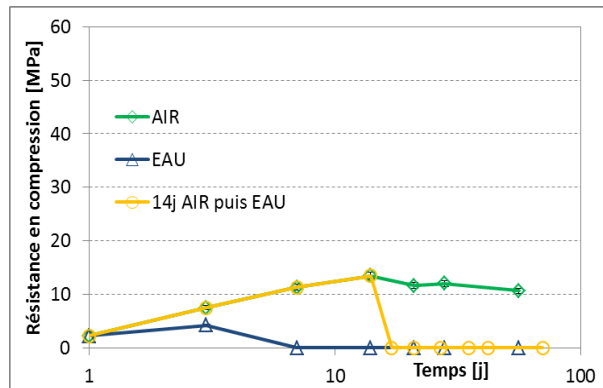


Figure 116 : Suivi des performances mécaniques en fonction du temps et de la conservation (système [CAC - C\$ - L] avec additifs)

### 3.1.2. Réponse sur les bilans des phases anhydres et hydratées

Pour comprendre le rôle des additifs sur la fissuration du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier], il faut s'intéresser aux phases anhydres et hydratées présente au cours de la cure.

L'assemblage des hydrates, réalisé par diffraction des rayons X, est présenté sur la Figure 117.

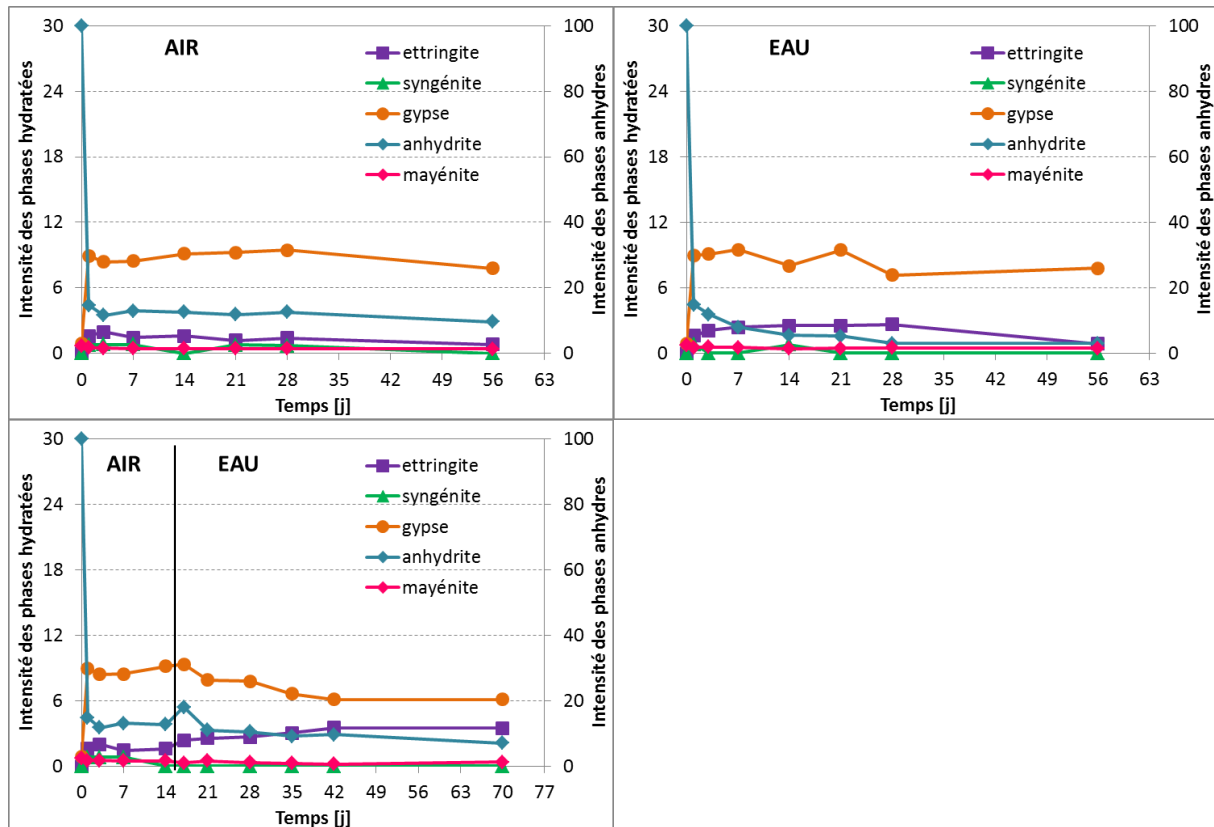


Figure 117 : Suivi des phases anhydres et hydratées en fonction du temps et de la conservation (système [CAC - C\$ - L] avec additifs)

Quelle que soit le mode de conservation, les activateurs du laitier réagissent avec l'anhydrite pour former du gypse et de la syngénite. La syngénite formée est consommée rapidement alors que le gypse est présent à toutes les échéances de caractérisation.

Cependant, en réhydratant les systèmes après une conservation à l'air, le gypse est consommé pour permettre la formation d'ettringite ce qui ne semble pas être le cas pour les autres cures.

La réhydratation des systèmes après une conservation à l'air n'entraîne pas de consommation d'anhydrite (l'augmentation de l'intensité de l'anhydrite entre 14 jours et 21 jours est un artefact de mesure associé à la remise sous eau). En cure sous eau, l'anhydrite semble moins intense qu'en conservation à l'air ou en réhydratation, mais cette intensité plus faible ne peut être reliée à une formation plus importante d'ettringite. Quelle que soit la cure et l'échéance de caractérisation, la mayénite n'est pas totalement consommée. Ce résultat est en contradiction avec l'hypothèse formulée au chapitre 1 sur les mécanismes d'hydratation du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier], à savoir que l'hydratation du liant ettringitique se fait intégralement dès la première semaine de cure.

Ainsi, les additifs jouent un rôle sur la catalyse du sulfate de calcium mais également sur l'hydratation du ciment alumineux. C'est la caractérisation du liant ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] qui donnera une information sur le blocage de la réaction d'hydratation du liant ettringitique en présence de chaux et de sulfate de potassium.

### 3.1.3. Conclusion

Le récapitulatif des résistances en compression, eau liée et assemblage des anhydres et des hydrates est donné dans le Tableau 15

*Tableau 15 : Récapitulatif de l'impact de la cure sur l'hydratation du système ternaire composé de 14.1 % de ciment alumineux, 47% de sulfate de calcium, 32.9 % de laitier, 3% de chaux, 3% de sulfate de potassium et 42.7% d'eau*

|   |            | air        | eau        | réhydratation |
|---|------------|------------|------------|---------------|
| Résistance en compression [MPa]         |            | 10         | fissures   | fissures      |
| Porosité totale [%]                     |            | non mesuré | non mesuré | non mesuré    |
| Degré de saturation                     |            | non mesuré | non mesuré | non mesuré    |
| Eau liée [%]                            |            | 28.4       | 57.9       | 60.9          |
| Assemblage des anhydres et des hydrates | mayénite   | →          | →          | →             |
|   | anhydrite  | →          | →          | →             |
|   | ettringite | →          | →          | ↗             |
|   | gypse      | →          | →          | →             |
|   | syngénite  | ✕          | ✕          | ✕             |

(avec : → : quantité constante ; ↗ : formation ; ✕ : consommation totale)

L'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] en présence d'additifs entraîne les faits et hypothèses suivants :

En curant le système sous eau immédiatement au démoulage ou après 14 jours de séchage, des fissurations apparaissent. Ces fissurations sont causées par la présence d'additifs car le système n'est pas soumis à la fissuration puisqu'il est situé dans le

domaine du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] où l'expansion est limitée et n'entraîne pas de fissures.

La mayénite résiduelle est synonyme du blocage de l'hydratation du ciment alumineux donc du liant ettringitique par la chaux et / ou le sulfate de potassium. Cela est également le cas lors de la conservation à l'air.

La conservation des éprouvettes à l'air avant leur réhydratation n'a pas permis la structuration du matériau pour empêcher la fissuration. Par contre, l'augmentation de la quantité d'ettringite, pour cette cure, est synonyme de l'activation du laitier.

La présence et la consommation de la syngénite, quelle que soit la cure, est synonyme de la catalyse de l'anhydrite par le sulfate de potassium. La présence de gypse, pour toutes les cures et toutes les échéances de temps, confirme également la catalyse de l'anhydrite.

### 3.2.Impact des additifs sur l'hydratation du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]

Les additifs sont retirés du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] car ils jouent à la fois sur l'hydratation du ciment alumineux en bloquant son hydratation et sur la catalyse de l'anhydrite en formant de la syngénite. Le système étudié est noté « système [CAC - C\$ - L] sans additif ».

#### 3.2.1. Réponse sur les performances mécaniques – lien avec le système contenant des additifs

Les performances mécaniques mesurées au cours du temps pour le système ternaire sans additif sont présentées sur la Figure 118.

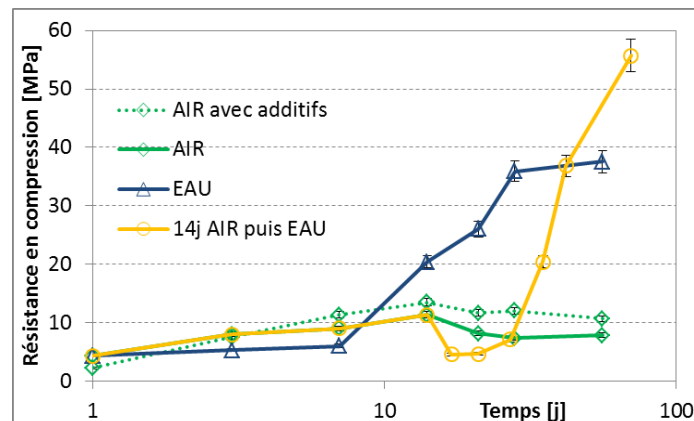


Figure 118 : Evolution des performances mécaniques en fonction de la cure (système [CAC - C\$ - L] sans additif) - Impact des additifs à l'air

En condition de séchage, ajouter des additifs au liant ternaire 15 % Ciment Alumineux – 50 % Sulfate de Calcium – 35 % Laitier entraîne des performances mécaniques plus faibles au démoulage (2,25 MPa avec additifs contre 4,3 MPa sans additif) (Figure 118). Après cette échéance, les performances mécaniques sont plus faibles de 2 à 3 MPa pour le liant ne contenant pas d'additif. Comme pour le système avec additifs, les performances mécaniques augmentent jusqu'à 14 jours pour atteindre leur maximum (11,3 MPa) puis diminuent jusqu'à 7,8 MPa à 56 jours.



En conservant les systèmes sous eau, les performances mécaniques augmentent au cours de la cure. La résistance en compression atteint 37,6 MPa à 56 jours (Figure 118). En faisant subir un séchage au système avant de le curer sous eau, la cinétique de montée en résistance est plus rapide malgré la chute de résistance lors de la remise sous eau (Figure 118). Après 14 jours à l'air et 56 jours sous eau, la résistance en compression est de 55,6 MPa.

Les additifs perturbent le système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] dès le démoulage avec une baisse des performances mécaniques et entraînent bien la fissuration des éprouvettes lors de la cure sous eau car sans additif, les performances mécaniques augmentent au cours de la cure et sont largement supérieures à celles mesurées à l'air.

L'augmentation des performances mécaniques doit, comme cela est le cas pour les systèmes binaires [Sulfate de Calcium – Laitier], s'expliquer par des distributions poreuses et porosités totales différentes.

### 3.2.2. Réponse sur les porosités par intrusion de mercure

Contrairement aux systèmes binaires majoritaire en laitier ou majoritaire en sulfate de calcium, il faut attendre, pour la cure en réhydratation, 14 jours de conservation à l'air et 56 jours de cure sous eau pour observer un niveau de résistance en compression supérieur à celui obtenu sous eau. Ainsi, les distributions poreuses, présentées sur la Figure 119 pour le système 15 % Ciment Alumineux, 50 % Sulfate de Calcium, 35 % Laitier, sont mesurées à 7 jours, 28 jours et 56 jours pour les trois modes de conservation.

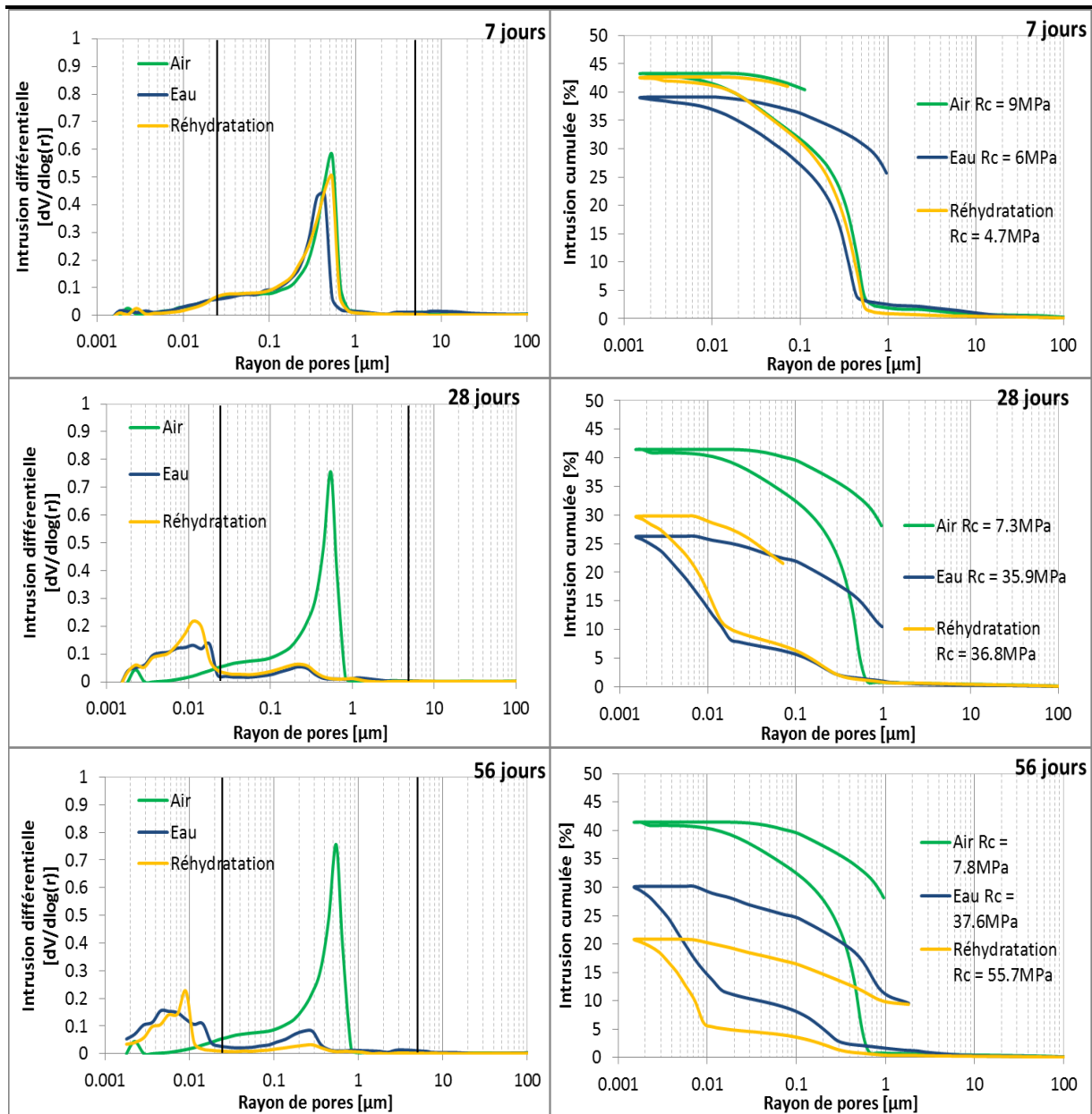


Figure 119 : Distributions poreuses pour les différentes conservations au cours du temps (système [CAC - C\$ - L] sans additif)

A 7 jours, les différentes cures influent peu sur la distribution poreuse. A l'air et en réhydratation, la porosité mesurée est de la macroporosité dont le rayon moyen des pores est centré sur 0,5  $\mu\text{m}$ . Pour la cure sous eau, il s'agit également de macroporosité mais le rayon des pores est un peu plus petit (la porosité est centrée sur 0,4  $\mu\text{m}$ ). Pour ces trois cures, il existe des pores s'étalant de 0,01  $\mu\text{m}$  à 0,8  $\mu\text{m}$ . La porosité totale mesurée est proche à l'air et en réhydratation, elle est, respectivement, égale à 43,26 % et 42,55 %. Sous eau, elle avoisine 39 %. Par rapport aux autres cures, à cette échéance, c'est à l'air que les performances mécaniques sont les plus élevées et pourtant la porosité et l'intensité des pores sont plus importantes.

A 28 jours, en condition de séchage, la distribution poreuse n'évolue pas. En cure sous eau et en réhydratation, la presque totalité de la macroporosité a disparu au profit de la mésoporosité. Dans les deux cas, les mésopores ont un rayon compris entre 0,0018  $\mu\text{m}$  et 0,02  $\mu\text{m}$  et une faible quantité de macroporosité est centrée sur 0,25  $\mu\text{m}$ . Les porosités

totales ont diminué de 13 % (elle est égale à 26,22 % sous eau et en réhydratation elle atteint 29,72 %).

A 56 jours, à l'air, le système n'a pas évolué, les distributions poreuses et la porosité totale sont identiques à celles mesurées à 28 jours. Sous eau, la distribution poreuse est similaire à celle mesurée à 28 jours, par contre, la porosité totale est plus élevée (30,04%). Un artefact de mesure peut être à l'origine de cette modification. En réhydratation, c'est à cette échéance que les performances mécaniques sont les plus importantes, la porosité totale est faible (environ 20 %) et la distribution poreuse n'inclue que de la mésoporosité.

La mésoporosité est liée aux performances mécaniques plus élevées mais il semblerait que c'est l'absence de macroporosité (autour de 0,25  $\mu\text{m}$ ) qui est à l'origine des différences de performances mécaniques entre la cure sous eau et la cure en réhydratation.

La texturation du matériau est liée aux performances mécaniques, qu'en est-il de l'assemblage des hydrates ?

### 3.2.3. Réponse sur les bilans des phases anhydres et hydratées

La semi-quantification des phases anhydres et hydratées est réalisée au cours du temps pour les trois modes de conservation (Figure 120).

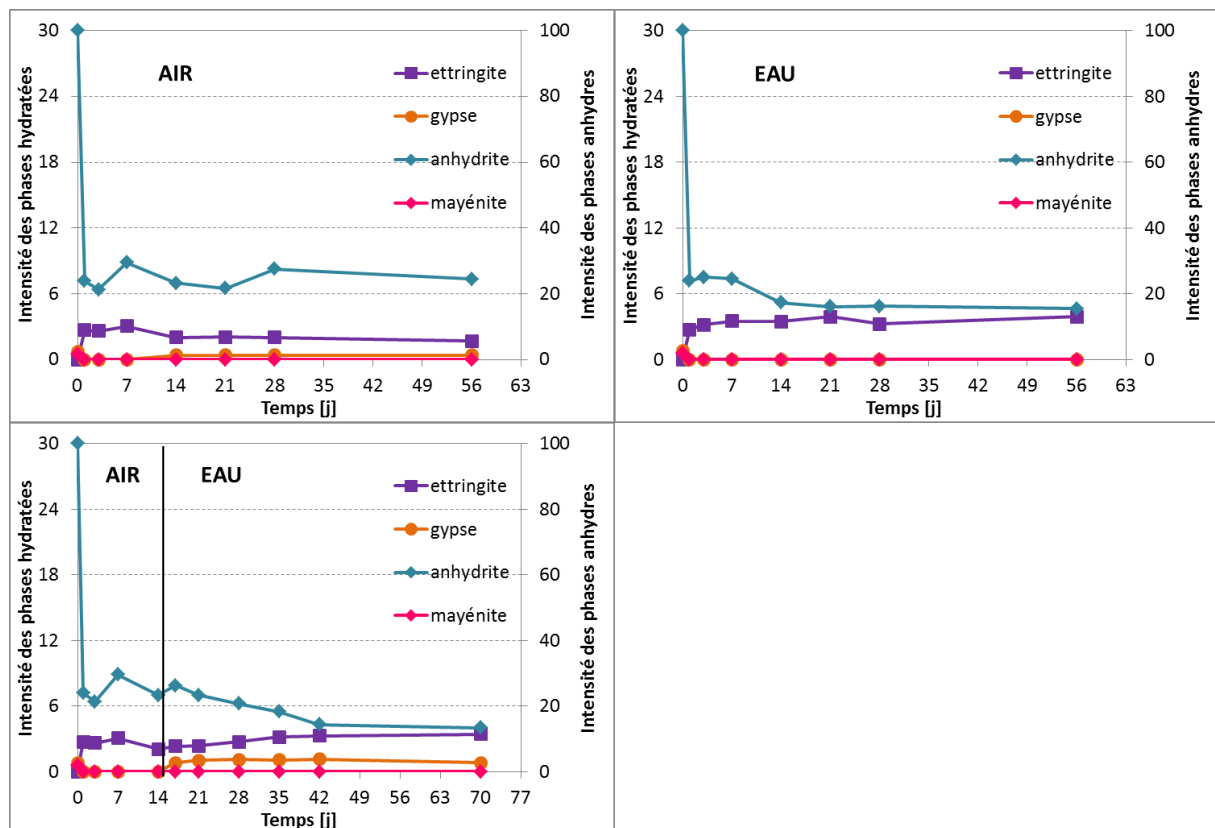


Figure 120 : Suivi des phases anhydres et hydratées au cours du temps pour les différentes conservations (système [CAC - C\$ - L] sans additif)

S'intéresser aux phases anhydres et hydratées au cours de l'hydratation (Figure 120) montre que :

La mayénite est entièrement consommée dès la première échéance de caractérisation des pâtes, c'est-à-dire, dès le démoulage. Ajouter des additifs au système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] bloque donc l'hydratation du ciment alumineux.

En l'absence d'additif, l'anhydrite ne semble pas s'hydrater facilement. En effet, en condition de séchage, le gypse se forme uniquement lorsque l'intensité de l'ettringite diminue (probablement due à sa carbonatation). En cure sous eau, le gypse ne se forme pas. En revanche, en faisant subir un séchage et une réhydratation, dès la mise sous eau des éprouvettes, du gypse se forme, signe de l'hydratation de l'anhydrite (en effet, dans ce cas, la carbonatation de l'ettringite ne peut avoir lieu).

Concernant l'ettringite, il ne semble pas que ce soit sa quantité qui soit discriminante vis-à-vis des performances mécaniques, surtout entre les deux cures sous eau.

L'anhydrite n'est pas complètement consommée, quelle que soit la cure et l'échéance de caractérisation. Le système ainsi formulé est excédentaire en anhydrite, mais l'excès d'anhydrite n'entraîne pas de fissuration.

### 3.2.4. Corrélation des performances mécaniques et de l'eau liée

Les performances mécaniques et l'eau liée sont suivies au cours du temps et de la cure et sont présentées sur la Figure 121.

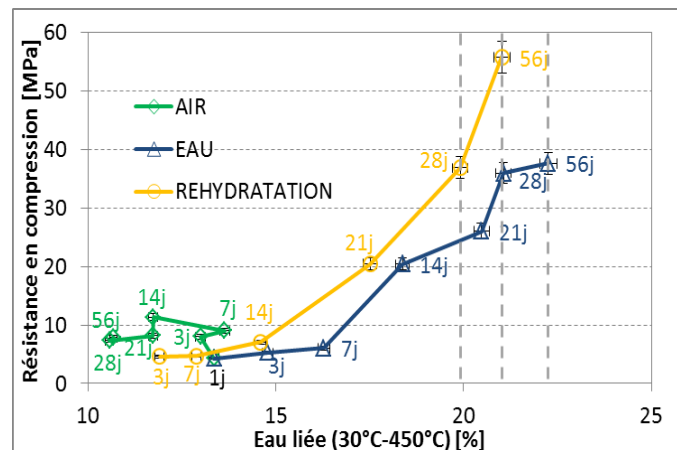


Figure 121 : Résistance en compression en fonction de l'eau liée pour les différentes conservations (système [CAC - C\$ - L] sans additif)

Comme pour tous les systèmes étudiés, il n'existe pas de relation linéaire entre les performances mécaniques et l'eau liée pour le système conservé à l'air. Les performances mécaniques et l'eau liée augmentent et diminuent au cours de la conservation.

En curant les systèmes sous eau, deux cinétiques de montée en résistance et d'eau liée se distinguent. Cela était déjà le cas lors de l'étude de l'hydratation des liants ternaires composés de 27,5% Ciment Alumineux – 50% Sulfate de Calcium – 22,5% Laitier et 5% Ciment Alumineux – 50% Sulfate de Calcium – 45% Laitier. La première pente de montée en résistance et en eau liée est attribuée à l'hydratation du liant ettringitique, et la seconde est attribuée à l'hydratation du laitier.

En faisant subir un séchage avant la mise sous eau, ces deux pentes n'existent plus car le liant ettringitique a eu le temps de s'hydrater complètement en condition de séchage.

Pour la cure sous eau et la cure réhydratation, à eau liée constante, les performances mécaniques sont largement supérieures dans le cas de la réhydratation.

Dans ce cas, pour ce système, il ne semble pas que ce soit la quantité d'hydrates qui apporte les performances mécaniques mais l'assemblage des hydrates et la texturation du matériau.

### 3.2.5. Conséquence sur le degré de saturation

Le degré de saturation en eau des pores est présenté sur la Figure 122 pour les différentes cures imposées au système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier].

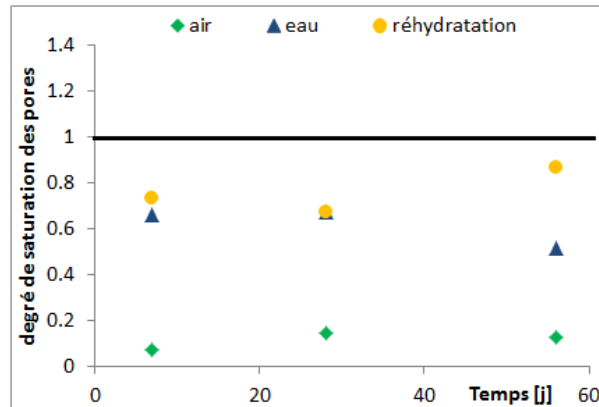


Figure 122 : Degré de saturation des pores en fonction de la cure (système [CAC - C\$ - L] sans additif)

Lorsque le système est conservé à l'air, la porosité est désaturée, le degré de saturation est de l'ordre de 0,15. En conservant le système sous eau, le degré de saturation décroît en fonction du temps de cure, il passe de 0,66 à 7 jours à 0,5 à 56 jours. Le système est désaturé. Lorsque le système est réhydraté après un temps de séchage, les pores se resaturent en eau, le degré de saturation est égal à 0,9 à 56 jours.

Comme pour le système binaire [Sulfate de Calcium – Laitier], il semble que ce soit le degré de saturation des pores qui entraîne l'augmentation des performances mécaniques.

### 3.2.6. Conclusion

Le Tableau 16 récapitulant les faits marquants du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium- Laitier] hydraté permet de poser les conclusions et hypothèses suivantes.

Tableau 16 : Récapitulatif de l'impact de la cure sur l'hydratation du système ternaire composé de 15 % de ciment alumineux, 50 % de sulfate de calcium, 35 % de laitier 42.7% d'eau

|   |            | air  | eau  | réhydratation |
|---|------------|------|------|---------------|
| Résistance en compression [MPa]         |            | 7.8  | 37.6 | 55.6          |
| Porosité totale [%]                     |            | 41.5 | 30   | 20.8          |
| Degré de saturation                     |            | 0.1  | 0.5  | 0.9           |
| Eau liée [%]                            |            | 28   | 67   | 62            |
| Assemblage des anhydres et des hydrates | mayénite   | ×    | ×    | ×             |
|   | anhydrite  | →    | →    | →             |
|   | ettringite | →    | ↗    | ↗             |
|   | gypse      | →    | ×    | ↗             |

(avec : → : quantité constante ; ↗ : formation ; × : consommation totale)

La cure impacte sur le niveau de performance mécanique, de texturation, le degré de saturation, la quantité d'hydrates et l'assemblage des phases hydratées.

En conservation à l'air, ce sont les réactions d'hydratation du liant ettringitique et de l'anhydrite qui apportent les caractéristiques macrostructurales et microstructurales du système.

En cure sous eau, l'absence de gypse et le gain de performance mécanique par rapport au système conservé à l'air devraient signifier la réaction d'activation du laitier.

En curant le système à l'air puis sous eau, la première phase d'hydratation du système (la conservation à l'air) est reliée à la réaction du liant ettringitique et la seconde phase d'hydratation (la conservation sous eau) correspond aux réactions concomitantes d'hydratation du sulfate de calcium et d'activation du laitier.

### 3.3. Conclusion et hypothèses de mécanismes d'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]

Ajouter des additifs (chaux et sulfate de potassium) au système ternaire [Ciment alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] avait pour but d'identifier le rôle du ciment alumineux vis-à-vis de l'activation du laitier et de la catalyse du sulfate de calcium. Les compositions des deux liants étudiés sont synthétisées dans le Tableau 17.

*Tableau 17 : Compositions des différents systèmes ternaires [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] étudiés (en % massique)*

|               | CAC  | Sulfate de calcium | Laitier | Chaux | Sulfate de potassium | Eau  |
|---------------|------|--------------------|---------|-------|----------------------|------|
| avec additifs | 14.1 | 47                 | 32.9    | 3     | 3                    | 42.7 |
| sans additif  | 15   | 50                 | 35      | 0     | 0                    | 42.7 |

Les additifs perturbent le ciment alumineux et des interactions ont lieu lors de l'hydratation du système ternaire.

Avant d'évaluer cas par cas les mécanismes d'hydratation en fonction du mode de conservation, deux grandes conclusions peuvent être tirées lors de l'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] en présence de chaux et de sulfate de potassium. Ajouter des additifs à ce système entraîne :

- la fissuration des éprouvettes lors de la cure sous eau
- le blocage partiel de l'hydratation du ciment alumineux

Comme pour l'hydratation du système binaire [Sulfate de Calcium – Laitier], c'est la teneur en eau et le degré de saturation qui permettent aux réactions d'avoir lieu.

Etant donné que le seul hydrate identifiable lors de l'activation du laitier est l'ettringite, il n'est pas possible de différencier l'ettringite provenant de l'hydratation du laitier de celle provenant de l'hydratation du liant ettringitique tant que le ciment alumineux n'est pas intégralement consommé. Pour toutes les cures, c'est l'hydratation du liant ettringitique qui est à l'origine des performances mécaniques et de la formation d'ettringite à jeune âge.

En conservant le système à l'air, celui-ci est rapidement désaturé. Le liant ettringitique réagit dans les premiers instants (car la mayénite est consommée, intégralement ou non) et la présence de gypse est synonyme de catalyse de l'anhydrite.

En curant le système sous eau, avec additifs, la présence de gypse justifie l'hydratation du sulfate de calcium, alors que sans additif, le gain d'ettringite correspond à l'activation du laitier.

En conservant le système à l'air puis sous eau, en présence d'additifs ou non, deux réactions coexistent. Il s'agit à la fois de la catalyse de l'anhydrite (avec la présence de gypse) et de l'activation du laitier (avec l'augmentation de la quantité d'ettringite).

#### 4 Eléments de compréhension et hypothèses de mécanismes d'hydratation du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]

Le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] a été décomposé puis recomposé pas à pas pour apporter des éléments de compréhension aux mécanismes d'hydratation.

En comparant les différents systèmes étudiés, les performances mécaniques obtenues pour les différents modes de conservation sont présentées sur la Figure 123.

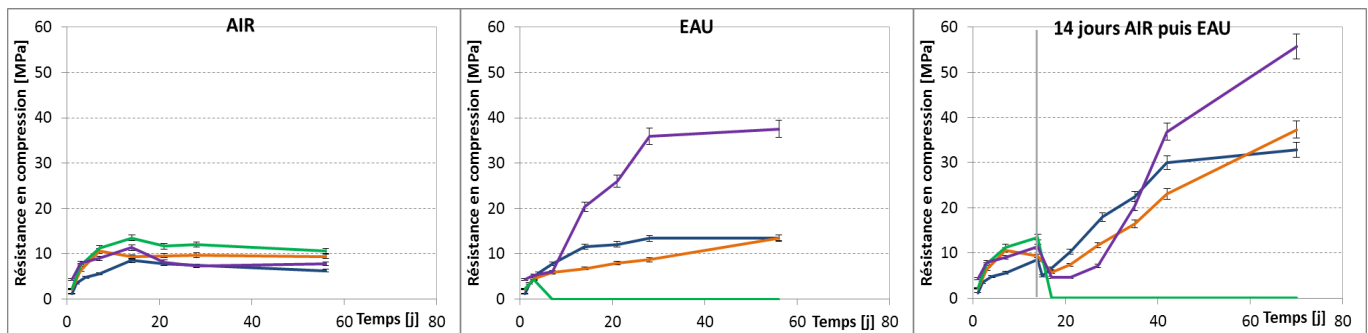


Figure 123 : Evolution des performances mécaniques pour les systèmes conservés à l'air, sous eau et en réhydratation. Système binaire : — majoritaire en laitier, — majoritaire en sulfate de calcium ; Système ternaire : — avec additifs, — sans additif

En conservation à l'air, le niveau et la cinétique des résistances en compression sont similaires quel que soit le système étudié. Il est à noter qu'au démoulage, le maximum de résistance est obtenu pour le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] sans additif.

Sous eau, les performances mécaniques mesurées sont supérieures à celles mesurées pour une conservation à l'air. C'est avec le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] que les résistances en compression sont les plus élevées. Pour rappel, l'ajout d'additifs au système ternaire curé sous eau entraîne la fissuration des éprouvettes.

En conservant le système 14 jours à l'air puis sous eau, quel que soit le système étudié, une chute des performances mécaniques est mesurée dès la remise sous eau. Après cette chute de résistance, celle-ci augmente significativement pour atteindre des performances mécaniques largement supérieures à celles mesurées lors de la cure sous eau. A nouveau, c'est avec le système ternaire que les résistances en compression sont les plus importantes. De nouveau, le système ternaire contenant des additifs fissure dès la mise sous eau.

Le niveau de performances mécaniques est contrôlé par la présence d'eau libre et mobilisable. Il doit alors être possible de corréler le degré de saturation des pores à la connectivité de ces derniers. En effet, plus les pores seront connectés, plus le système se

désaturera rapidement. Et, à contrario, moins les pores seront connectés, plus le degré de saturation des pores devrait être important.

Pour cela, il faut évaluer la connectivité des pores à partir des courbes d'intrusion (courbe de chargement) et d'extrusion (courbe de décharge) du mercure (Figure 124). Elle correspond à l'aire comprise entre ces deux courbes (rapport de l'aire  $S$  sur l'aire  $S_0$ ). Plus elles sont proches, plus le rapport est petit et plus les pores sont connectés. Un ratio, entre les deux courbes, important correspond à des pores peu connectés.

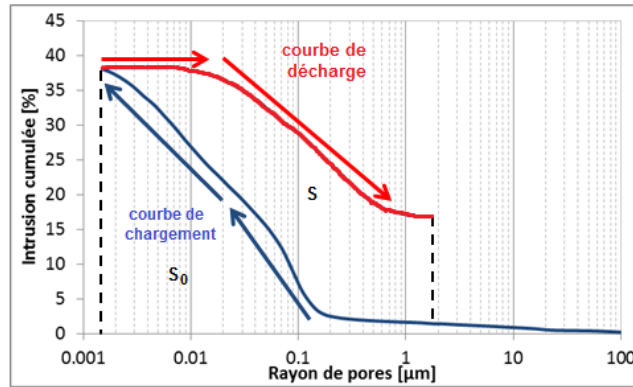


Figure 124 : Exemple de courbe type d'hystérésis (Système [C $\mathcal{S}$ -L] maj. L curé 28 jours sous eau)

La corrélation entre le degré de saturation et la connectivité des pores est présentée sur la Figure 125 pour les systèmes binaires [Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en laitier ou majoritaire en sulfate de calcium et pour le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] sans additif.

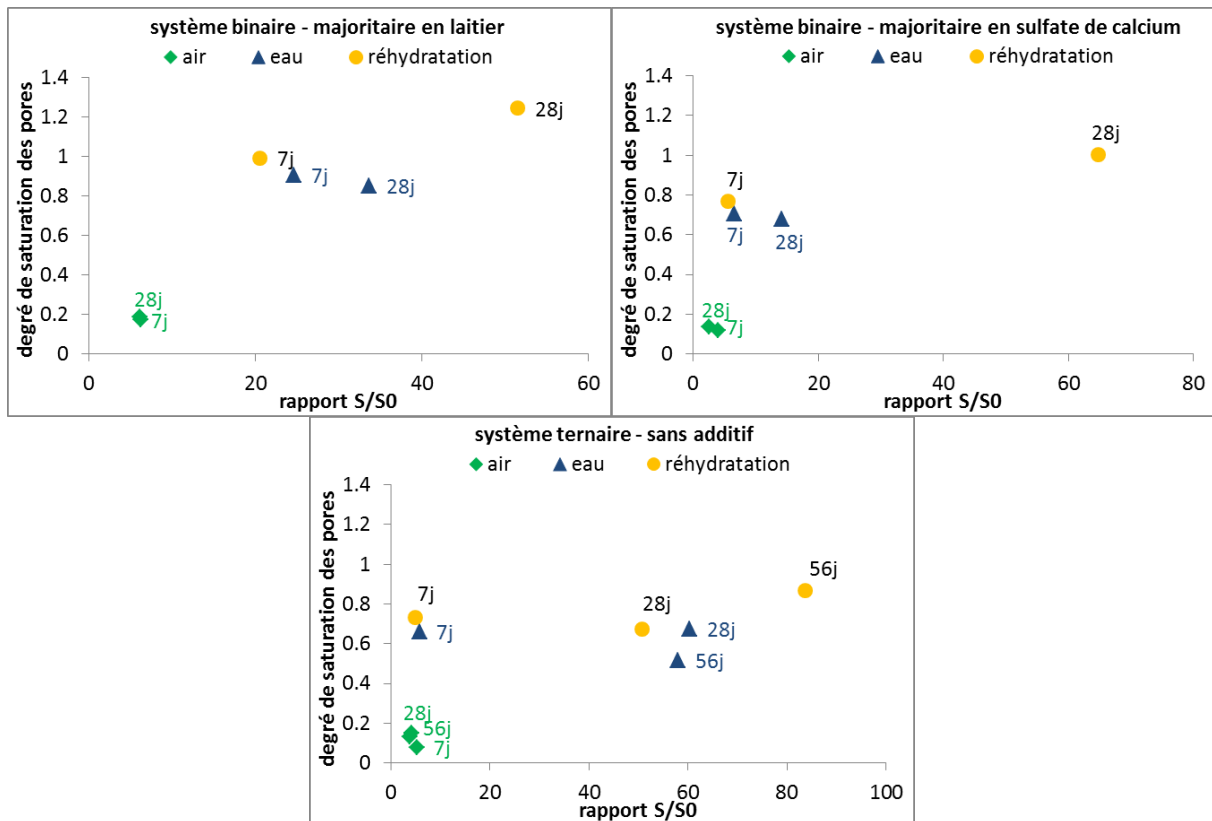


Figure 125 : Degré de saturation des pores en fonction de leur connectivité



Quel que soit le système étudié, les remarques suivantes peuvent être faites :

Comparativement aux cures sous eau, en conservation à l'air, les pores sont connectés et désaturés en eau. En conservant le système à l'air puis sous eau, le degré de saturation de la porosité augmente et les pores se déconnectent. Sous eau, le comportement est intermédiaire. Ce résultat est cohérent avec l'évolution des performances mécaniques. En effet, de l'eau est nécessaire pour continuer les réactions d'hydratation, et l'avancement des réactions d'hydratation entraîne une diminution de la connectivité des pores.

Pour associer des mécanismes d'hydratation au comportement macroscopique, la quantité d'hydrates formés et l'assemblage de ces derniers est nécessaire.

En croisant les performances mécaniques à la quantité d'hydrates formés (Figure 126), c'est-à-dire, aux eaux liées, il n'y a pas de relation entre le niveau de performances mécaniques et la quantité d'hydrates obtenus.

Ce n'est pas la quantité d'hydrates qui entraîne des niveaux de performances mécaniques différents mais l'assemblage des hydrates et la texturation du matériau.

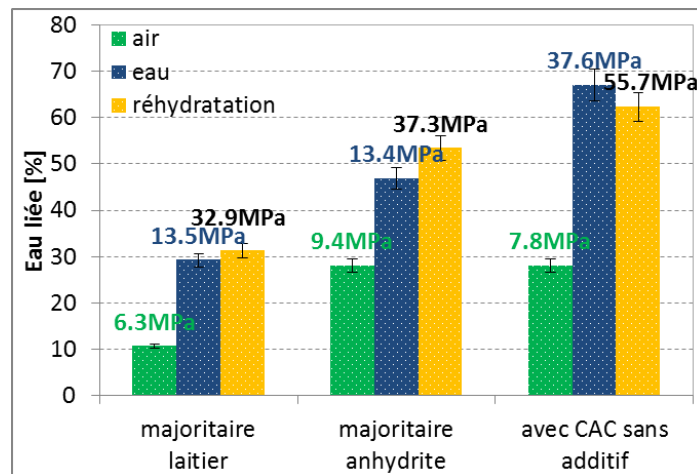


Figure 126 : Corrélation entre performances mécaniques et eaux liées (après 56 jours de cure)

Le suivi des phases anhydres et hydratés est réalisé par diffraction des rayons X. Cette technique permet uniquement le suivi des phases cristallisées. Ainsi, le bilan des phases est biaisé car les phases amorphes (il s'agit du laitier pour l'anhydrite et des gels de C-S-H et d'AH<sub>3</sub> pour les hydrates) ne peuvent être identifiées. Malgré cela, il est possible d'avancer des hypothèses quant aux réactions d'hydratation du ciment alumineux, du sulfate de calcium et du laitier en s'appuyant sur la présence de certaines phases hydratées.

La présence de gypse et de syngénite est synonyme de catalyse de l'anhydrite. La présence d'ettringite est synonyme de réaction d'hydratation du liant ettringitique, mais peut également être reliée à l'activation du laitier lorsque le ciment alumineux n'est pas ajouté au système ou lorsque celui-ci a complètement réagi. Pour les systèmes contenant à la fois du ciment alumineux et du laitier, il n'a pas toujours été possible de déterminer si l'ettringite formée provient de l'hydratation du liant ettringitique ou du laitier.

Le bilan de ces suivis permet de dresser le Tableau 18 pour le système binaire [Sulfate de Calcium – Laitier] et le Tableau 19 pour le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier].

*Tableau 18 : Bilan des hypothèses de réactions d'hydratation dans le système binaire [Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en laitier ou en sulfate de calcium*

|                                   |               | Catalyse anhydrite |           | Activation laitier | Réaction                                |
|-----------------------------------|---------------|--------------------|-----------|--------------------|---|
|                                   |               | Gypse              | Syngénite | Ettringite         |   |
| majoritaire en laitier            | Air           | oui                | oui       | non                | catalyse anhydrite                      |
|                                   | Eau           | oui                | non       | oui                | catalyse anhydrite + activation laitier |
|                                   | Réhydratation | non                | non       | oui                | activation laitier                      |
| majoritaire en sulfate de calcium | Air           | oui                | oui       | non                | catalyse anhydrite                      |
|                                   | Eau           | oui                | non       | oui                | catalyse anhydrite + activation laitier |
|                                   | Réhydratation | oui                | non       | oui                | catalyse anhydrite + activation laitier |

(oui : présence ; non : absence)

*Tableau 19 : Bilan des hypothèses de réactions d'hydratation dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] en présence ou non d'additifs*

|               |               | Catalyse anhydrite |           | Ettringite          |                    | Réaction                                 |
|---------------|---------------|--------------------|-----------|---------------------|--------------------|--|
|               |               | Gypse              | Syngénite | Liant ettringitique | Activation laitier |  |
| avec additifs | Air           | oui                | non       | ?                   | ?                  | catalyse anhydrite                       |
|               | Eau           | oui                | non       | ?                   | ?                  | catalyse anhydrite                       |
|               | Réhydratation | oui                | non       | ?                   | oui                | catalyse anhydrite + activation laitier  |
| sans additif  | Air           | oui                | non       | oui                 | non                | liant ettringitique + catalyse anhydrite |
|               | Eau           | non                | non       | oui                 | oui                | activation laitier                       |
|               | Réhydratation | oui                | non       | oui                 | oui                | catalyse anhydrite + activation laitier  |

(oui : présence ; non : absence ; ? : non déterminable)

La réaction d'hydratation commune à tous les systèmes pouvant justifier le gain de performance mécanique obtenu sous eau est l'activation du laitier.

Le détail des réactions ayant lieu lors de l'hydratation des systèmes [Sulfate de Calcium – Laitier] et [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] permet de tirer les conclusions suivantes :

- Les additifs vont entraîner, dans le cas du système binaire, l'activation du laitier à très jeune âge qui permet le démoulage, mais que c'est la saturation des pores qui rend possible la poursuite de l'activation du laitier
- Si du ciment alumineux est présent, le liant ettringitique va s'hydrater en premier. En revanche, si des additifs sont ajoutés, ils vont bloquer l'hydratation du ciment alumineux qui ne réagira que partiellement.
- Concernant la catalyse de l'anhydrite et l'activation du laitier, il n'est pas possible de déterminer un ordre de réaction car plusieurs paramètres sont à prendre en considération, comme notamment la présence d'additifs et le degré de saturation.

En conclusion, la mise en place d'une démarche expérimentale a été nécessaire pour dévoiler le potentiel du laitier et suivre l'hydratation des systèmes. Celle-ci est basée sur la réhydratation du système, qui correspond à un séchage puis une mise sous eau des éprouvettes pour dévoiler le potentiel du laitier, et sur la décomposition du système

ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] pour identifier les interactions ayant lieu lors de l'hydratation d'un tel liant. Une compétition et/ou une concomitance des réactions d'activation du laitier, de catalyse de l'anhydrite et d'hydratation du liant ettringitique se produit lors de l'ajout d'additifs. Malgré la présence d'activateurs du laitier, l'activation du laitier se produit uniquement si de l'eau est conservée, ou mieux, apportée au système pour que l'hydratation se poursuive dans le temps.

Les essais réalisés ne permettent pas de définir un ordre de réaction lors de l'ajout d'additifs entre le blocage du ciment alumineux, la catalyse de l'anhydrite et l'activation du laitier.

Les indicateurs et techniques sont à croiser pour apporter des éléments de compréhension aux phénomènes entrant en jeu lors de l'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] en présence d'additifs ou non. Cependant, le comportement microstructural ne peut être complètement corrélé au comportement macrostructural. En effet, ne pouvant suivre les phases « gels », comme les C-S-H et l' $AH_3$ , il n'a pas été possible d'identifier leur apport sur l'évolution de la texturation du matériau. Ainsi, l'assemblage des hydrates doit être justifié par une approche de modélisation thermodynamique (ce qui fera l'objet du cinquième chapitre) dans le but d'estimer des modèles de réaction et avoir une photographie de l'assemblage d'hydrates.

---

## Chapitre V

Modélisation de l'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] dans un milieu poreux.

## 1 Introduction

Le travail réalisé et présenté dans les chapitres précédents a mis en évidence l'incapacité actuelle des techniques utilisées à suivre précisément les mécanismes d'hydratation du mélange ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]. En effet, la quantification du laitier activé ainsi que la formation des hydrates présents sous forme de gel n'ont pas été possibles.

Une démarche méthodologique alternative est donc nécessaire pour comprendre le rôle joué par le laitier dans le mélange ternaire et en particulier son apport évident lors de l'essai de réhydratation.

Pour cela, il est proposé dans ce chapitre d'évaluer les pistes possibles d'investigation à l'aide de l'outil de modélisation. Cette piste est complexe et d'une envergure conséquente au regard du peu d'éléments bibliographiques disponibles sur l'hydratation conjointe d'un ciment alumineux, d'un sulfate de calcium et d'un laitier. L'objectif de ce chapitre réside donc dans l'évaluation du potentiel de la modélisation pour accroître la connaissance des phénomènes physiques et chimiques à l'origine des propriétés macroscopiques observées, telles que la résistance.

Ainsi, deux modèles sont utilisés dans cette partie de la thèse. Ils prennent en compte l'hydratation du liant ettringitique ainsi que la dissolution du laitier et la précipitation des hydrates associés.

Le premier est le modèle *Gems* développé par l'EMPA [1]. Il repose sur une approche thermodynamique des milieux réactionnels. Ce modèle est constitué d'une base de données riche définissant les paramètres thermodynamiques comme l'enthalpie libre des espèces et leur constante de solubilité.

Le second est le modèle *cinétique* développé par l'INSA [3]. Il est utilisé car il permet de considérer la cinétique des réactions d'hydratation ayant lieu dans le système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]. Ce modèle est néanmoins moins avancé dans son développement que le modèle *Gems*. Il a été validé exclusivement dans le contexte de l'hydratation en système dilué d'un liant ettringitique à base de ciment alumineux et de plâtre  $\alpha$ . Son utilisation est étendue au mélange ternaire des travaux de thèse malgré qu'une démarche plus rigoureuse et scientifique soit nécessaire.

L'utilisation des deux modèles est faite uniquement en condition endogène, c'est-à-dire, sans échange avec l'extérieur (pas de transfert hydrique).

Ce chapitre se décompose en trois parties. La première décrit les modèles utilisés d'un point de vue théorique. Le laitier nécessite une phase d'approche individuelle car sa phase n'existe pas dans le modèle *Gems* et un calage dans le modèle *cinétique* à partir de sa constante de solubilité et de sa vitesse de dissolution doit être réalisé. La deuxième partie s'intéresse uniquement au système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] d'un point de vue bilan réactionnel et hydrique, et permet également d'extrapoler les résultats obtenus aux différents modes de conservation étudiés dans le chapitre précédent afin d'identifier les mécanismes de précipitation dans les pores. Pour finir, la troisième partie ouvre sur des perspectives d'amélioration de l'utilisation du modèle *cinétique*.

## 2 Modèles utilisés

### 2.1. *Gems*

La modélisation thermodynamique a été réalisée à l'aide du logiciel *Gems* développé par l'EMPA [1]. L'objectif de cette modélisation est de comprendre les phénomènes associés aux modifications de phases et la succession des assemblages des hydrates de la pâte de ciment durcie (portlandite, C-S-H, ettringite, hydrogrenat, AH<sub>3</sub>...). La base de données thermodynamiques GEMS - CEMDATA14 (cf. **annexe 7**) fournit l'ensemble des espèces aqueuses et la plupart des phases (anhydres ou hydratées) du ciment Portland, des ciments alumineux... Pour le laitier, c'est son analyse chimique par fluorescence X qui permet de créer sa phase.

*Gems* est utilisé pour définir la nature des hydrates possibles à l'équilibre. Il permet notamment de vérifier la présence de phases hydratées de type « gels » comme l'AH<sub>3</sub> ou les CSH. Ces résultats seront confrontés aux résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 4.

Les principales limites de *Gems* sont l'impossibilité de rendre compte :

- des différences de comportement entre l'état en suspension et l'état en pâte (milieu poreux)
- et des cinétiques des réactions.

C'est pour ces raisons qu'un autre modèle développé sous Matlab par **Georgin [3]** sera utilisé. Il est détaillé dans le paragraphe suivant.

### 2.2. *Modèle cinétique*

#### 2.2.1. Description théorique

**Georgin et al [3]** ont proposé un modèle *cinétique* pour l'hydratation des liants ettringitiques. Ce modèle représente la réactivité de surface des phases solides dans un soluté et intègre les mécanismes de précipitation et de dissolution.

Les équations stœchiométriques de dissolution-précipitation pour les différents constituants du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] sont données dans le Tableau 20.

*Tableau 20 : Equations chimiques*

|                    |  |
|--------------------|--|
| mayénite           | $(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7 + 33\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 12\text{Ca}^{2+} + 14\text{Al}(\text{OH})_4^- + 10\text{OH}^-$  |
| ettringite         | $(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{32} \leftrightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 26\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$  |
| gibbsite           | $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$  |
| monosulfoaluminate | $(\text{CaO})_4(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{12} \leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$  |
| gypse              | $(\text{CaO})(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$  |
| laitier            | $(\text{CaO})_7(\text{SiO}_2)_{5.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{MgO})_{1.8}(\text{SO}_3)_{0.3}(\text{K}_2\text{O})_{0.04} + 17.04\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 7\text{Ca}^{2+} + 5.5\text{SiO}(\text{OH})_3^- + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 9.58\text{OH}^- + 1.8\text{Mg}^{2+} + 0.3\text{SO}_4^{2-} + 0.08\text{K}^{2+}$ |
| C-S-H              | $(\text{CaO})_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{SiO}(\text{OH})_3^- + 4\text{OH}^-$   |
| hydrotalcite       | $(\text{MgO})_4(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_{10} \leftrightarrow 4\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$  |
| stratlingite       | $(\text{CaO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_8 \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$   |
| eau                | $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$   |

Sur la base de ces équations il est alors possible de décrire les phénomènes de dissolution précipitation dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier].

Une solution saturée est une solution qui contient la quantité maximale de produit dissous à une température donnée. Dans ce type de réaction chimique, la constante d'équilibre est appelée le produit de solubilité et est représentée par le symbole  $K_s$ . Elle se réfère à l'équation de solubilité (Tableau 20), qui s'écrit avec un solide à la gauche du signe d'équilibre et les produits dissous à la droite. Le  $K_s$  pour chaque réaction s'exprime selon l'équation :

$$K_{sp}^j = \prod_{i=1}^n [C_i]^{v_i}$$

*Équation 46*

où :

$[C]$  est l'activité (considérée en première approximation comme étant égale à la concentration molaire) de l'ion contenant des espèces dissoutes dans une solution

$v_i$  est le facteur stœchiométrique de l'équation associée

Les activités du solide et de l'eau sont égales à l'unité

Les cinétiques de dissolution-précipitation peuvent être estimées à partir de la définition de la vitesse de réaction, qui est définie par l'équation suivante:

$$R^j = \frac{d[C_i]}{v_i dt} = k^j \ln \frac{IAP^j}{K_{sp}^j} RT_0$$

*Équation 47*

où :

$IAP^j$  est l'activité ionique du produit, qui est égale au produit de solubilité  $K_{sp}^j$  à l'équilibre

$k^j$  est la vitesse constante de la réaction  $j$

$R$  est la constante des gaz parfaits

$T_0$  est la température absolue

L'indice de sursaturation ( $SI = \ln \left( \frac{IAP^j}{K_{sp}^j} \right)$ ) contrôle le signe de la vitesse de réaction :

- Si  $SI = 0$ , la solution est à l'équilibre.
- Si  $SI < 0$ , la solution est sous-saturée et le solide se dissout.
- Si  $SI > 0$ , la solution est sursaturée et les phases solides croissent.

Enfin le modèle utilisé tient compte de la réactivité de surface de la phase solide qui est également un facteur important influençant la cinétique de réaction. Le milieu granulaire est alors représenté par un ensemble de grains sphériques (modèle de bille), et il considère que la phase solide dissoute est située dans la périphérie des billes.

Pour chaque équation décrivant la précipitation chimique ou la dissolution, une constante de produit de solubilité et la vitesse de réaction ont été évaluées par une méthode inverse consistant à correspondre au mieux aux courbes de conductivité.

Dans un système [Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium] majoritaire en ciment alumineux, l'utilisation du modèle permet alors de décrire la dissolution de la mayénite, la précipitation d'ettringite et de gibbsite jusqu'à épuisement du sulfate de calcium. Les

paramètres de modélisation ont été identifiés dans ce cadre à partir de la conductimétrie (Figure 127).

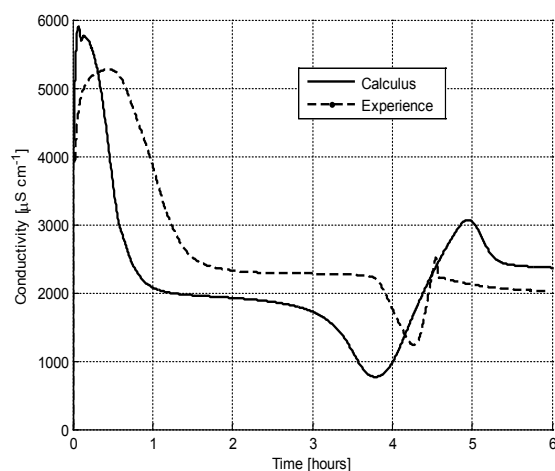


Figure 127 : Comparaison de l'expérimental et du modèle cinétique sur le suivi de la conductivité [3]

La valeur ajoutée du modèle *cinétique* apparaît alors dans la prédiction du pH (Figure 128).

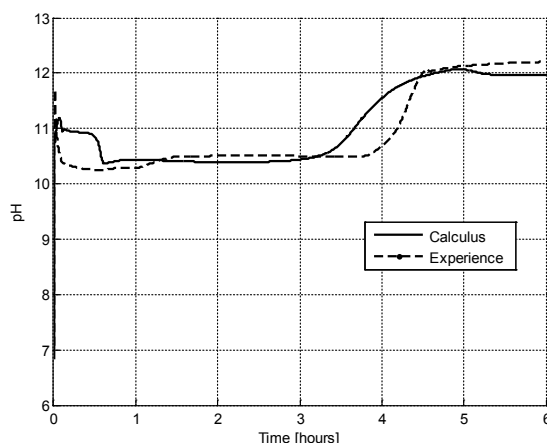


Figure 128 : Comparaison de l'expérimental et du modèle sur le suivi du pH [3]

Les résultats prometteurs sur le système  $C_{12}A_7$  – Plâtre  $\alpha$  ont conduit à utiliser ce modèle dans le cadre de la thèse pour mieux cerner les mécanismes d'hydratation dans les systèmes [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]. Pour cela, le comportement en suspension permet, dans un premier temps d'adapter au mieux le modèle à l'expérimental et dans un second temps, le modèle est utilisé pour décrire les phénomènes en milieu poreux.

Cette notion de milieux poreux est particulièrement importante dans la compréhension des phénomènes de dissolution-précipitation et de leurs implications. En effet et selon la définition de **Daïan [11]**, « un milieu poreux se définit comme une matrice solide et son complément géométrique, l'espace poreux. Un système poreux avec les fluides et qui contient peut-être en équilibre ou non. L'équilibre s'entend à tout point de vue mécanique, thermodynamique, thermique, chimique,... avec les relations que cela implique entre les variables d'état. Hors équilibre, les transports ou les transferts sont potentiellement de toutes natures avec tous les couplages imaginables. ».



Pour intégrer cette notion, le modèle s'appuie sur l'équation en milieu poreux suivante [2] :

$$\frac{dS_l}{dt} + \text{div} \left[ \frac{k_{perm}}{\phi \eta_l} k_{rl}(S_l) p'_c(S_l) \text{grad}(S_l) \right] = \frac{V_{eau}}{\phi} \cdot \frac{dn_{eau \text{ liée}}}{dt} - \frac{S_l}{\phi} \frac{d\phi}{dt} \quad \text{Équation 48}$$

avec :

$S_l$  est le degré de saturation de la porosité  $\phi$

$V_{eau}$  est le volume molaire de l'eau liquide

$n_{eau \text{ liée}}$  est la concentration molaire par unité de volume de l'eau liée

$k_{perm}$  est la perméabilité intrinsèque du milieu poreux

$\eta_l$  est la viscosité dynamique de l'eau

$k_{rl}(S_l)$  est la perméabilité relative à l'eau

$p'_c(S_l)$  est la courbe de pression capillaire en fonction du degré de saturation

En configuration endogène, le terme de divergence est nul car le matériau n'a pas d'échange avec l'extérieur, il n'y a pas de gradient de degré de saturation.

La porosité  $\phi$  est calculée à partir de l'Équation 49 :

$$\frac{d\phi}{dt} = \sum_{i=1}^n V_i \frac{dn_i}{dt} - V_{eau} \frac{dn_{eau \text{ liée}}}{dt} \quad \text{Équation 49}$$

Le premier terme correspond au volume crée par la contraction de Le Chatelier et le second terme correspond à la diminution de la porosité induite par l'eau initialement libre devenue de l'eau liée.

$V_i$  est le volume molaire de l'espèce  $i$  de concentration molaire volumique  $n_i$  pour toutes les espèces présentes dans le milieu poreux de types anhydre ou hydrate ou encore de l'eau au nombre de  $n = 10$  (Tableau 20).

Dans le cadre de l'utilisation du modèle pour les systèmes [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] une phase préliminaire consiste à vérifier la stabilité de ce modèle dans ce type système. Pour cela un calage est réalisé sur un système [Laitier] afin de s'assurer que le modèle gère bien le laitier

Son utilisation dans le système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] permettra alors de connaître

- la consommation des anhydres
- la nature des hydrates et leur cinétique de formation
- l'eau liée
- la porosité
- le degré de saturation

Le modèle *cinétique* assurera alors une continuité entre les résultats expérimentaux et modélisés.

### 2.2.2. Considération de la cinétique de dissolution du laitier

L'utilisation de ce type de modélisation nécessite l'identification des paramètres modèles associés à la phase laitier. Cette détermination est effectuée en solution.

Expérimentalement, la conductivité est mesurée sur suspension ( $e/l = 4$ ). Cette approche est indispensable pour vérifier que le modèle *cinétique* décrive bien les passages en solution.

La Figure 129 présente les courbes de conductivité issues d'un calage optimisé sur la constante de solubilité de laitier et la constante de dissolution  $K$ . Il est fait l'hypothèse d'une dissolution homogène du laitier.

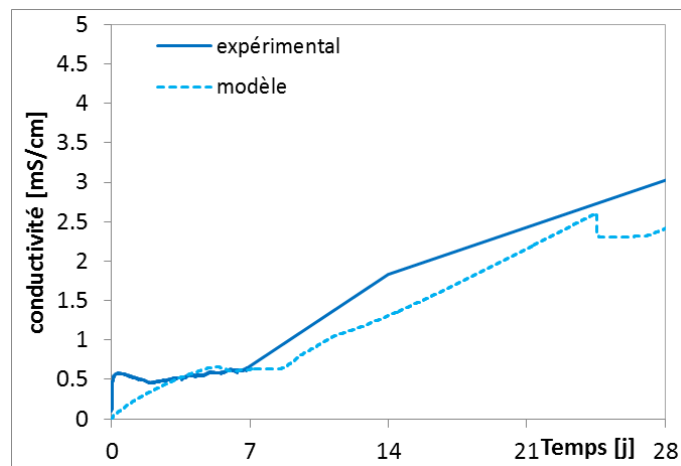


Figure 129 : Réponse du modèle sur la conductivité

Pour la conductivité, le modèle *cinétique* montre une bonne corrélation avec les données expérimentales dès 48 heures avec cependant un décalage pour décrire le passage en solution dans les premières 24 heures.

Comme précédemment, la valeur ajoutée du modèle réside dans la prédiction de la cinétique du pH (Figure 130).

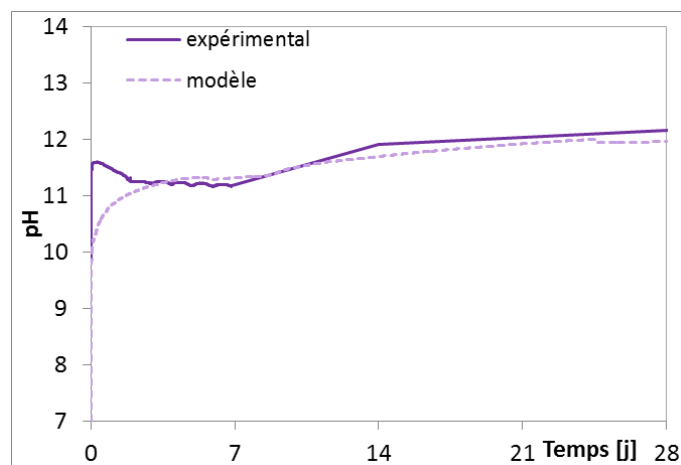


Figure 130 : Réponse du modèle sur le pH

A nouveau, le modèle *cinétique* montre une bonne corrélation avec les données expérimentales dès 48 heures. Un décalage pour décrire le passage en solution dans les premières 24 heures est néanmoins observé.

A l'aide du logiciel *Gems*, le pH à l'équilibre calculé est de 11.76. Cette valeur est en adéquation avec les données expérimentales et le modèle *cinétique*.

Les constantes de solubilité définies pour le laitier permettent de bien décrire la réaction du laitier.

Expérimentalement, l'analyse des hydrates est réalisée par diffraction des rayons X sur la fraction solide récupérée après filtration et arrêt d'hydratation de la suspension à  $e/l=4$  et après 35 jours de conservation (car à cette échéance, la solution a changé de couleur).

La Figure 131 présente le diffractogramme du laitier avant et après hydratation.

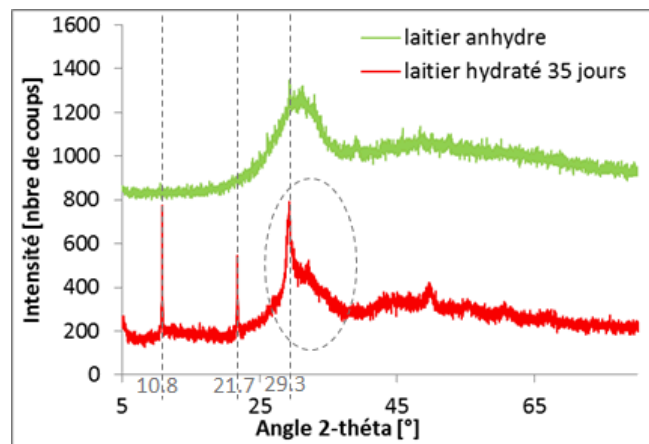


Figure 131 : Diffractogrammes du laitier, avant hydratation et après 35 jours d'hydratation

Expérimentalement, deux phases cristallisées sont mises en évidence :

- Une phase avec un pic principal à  $2\theta = 10,8^\circ$  et un pic secondaire à  $2\theta = 21,7^\circ$ . Cette phase est compatible avec une phase AFm. Ces phases sont particulièrement sensibles et de faibles modifications peuvent expliquer des décalages dans le positionnement des pics (**Pöllmann [7]**)
- Une phase avec un pic à  $2\theta = 29,3^\circ$ . Cette phase est compatible avec une phase C-S-H comme cela est présenté sur la Figure 132 extraite des travaux de **Haas [6]**.

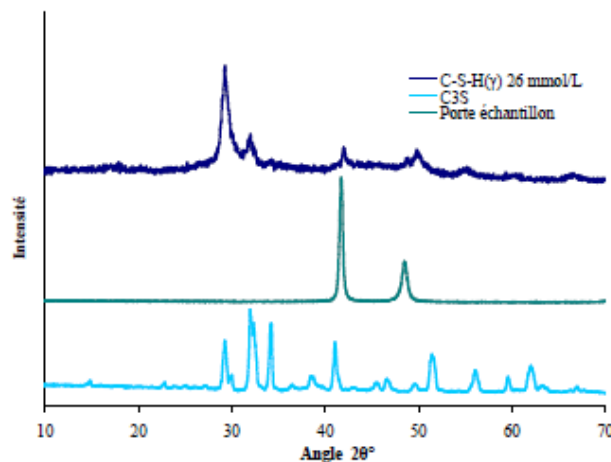


Figure 132 : Diffractogrammes des phases  $C_3S$  et C-S-H [6]

A l'équilibre, le logiciel *Gems* prévoit la formation de C-S-H, de stratlingite, d'ettringite et d'hydrotalcite-OH.

Les hydrates obtenus, dans le temps, avec le modèle *cinétique* sont présentés sur la Figure 133.

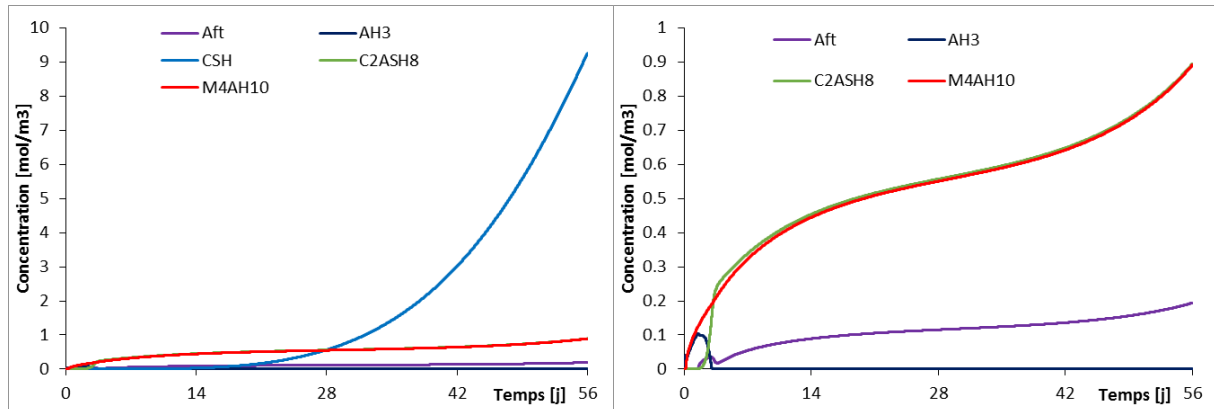


Figure 133 : Réponse du modèle sur le suivi des phases hydratées au cours du temps

Comparativement aux données expérimentales et à l'assemblage prévu par *Gems*, le modèle *cinétique* prévoit la formation de :

- C-S-H qui apparait après 14 jours d'hydratation
- l'hydrotalcite-OH se forme dès l'hydratation du laitier et de façon continue au cours du temps
- la stratlingite se forme après 2 jours d'hydratation, et atteint le même niveau que l'hydrotalcite-OH
- l'ettringite se forme en même temps que la stratlingite
- $AH_3$ , mais la quantité d' $AH_3$  formée dès l'hydratation est rapidement consommée.

Les deux modèles *Gems* et *cinétique* donnent des résultats similaires.

Cette phase de calage du modèle *cinétique* a permis de fixer les constantes de solubilité qui décrivent correctement les passages en solution du laitier. Par ailleurs, la nature des hydrates semble bien appréhendée par le modèle *cinétique* comparativement aux données expérimentales ou au modèle *Gems*.

### 3 Apport de la modélisation dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier]

Les modèles étant posés pour le laitier et le liant ettringitique, le système maintenant étudié combine le laitier et le liant ettringitique dans les proportions 15 % Ciment Alumineux – 50 % Sulfate de Calcium – 35 % Laitier. Ce système a été étudié dans le chapitre 4, paragraphe 3.2, et la principale limite rencontrée est le suivi des phases amorphes (laitier, C-S-H et  $AH_3$ ).

Les deux modèles sont utilisés pour évaluer le comportement du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] au cours de l'hydratation.

Tout d'abord, l'assemblage des hydrates et leurs quantités sont définis par le modèle *Gems*. L'apport du laitier, en terme de quantification des hydrates, sur le liant ettringitique majoritaire en sulfate de calcium est également abordé.

Ensuite, le modèle *cinétique* est utilisé pour rendre compte de la cinétique de consommation des anhydres et de formation des hydrates au cours de l'hydratation. L'eau liée, la porosité totale et le degré de saturation mesurés sur pâte sont comparés au modèle *cinétique*.

### 3.1. Bilan des hydrates à l'équilibre

Les quantités d'hydrates à l'équilibre pour les deux systèmes [Laitier] et [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] sont présentées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Comparatif de l'assemblage et quantité des hydrates en **moles/m<sup>3</sup>** issus du modèle *Gems* pour les systèmes

|                            |                        |                                |
|----------------------------|------------------------|--------------------------------|
| composition du mélange [g] | 35 g L                 | 15 g CAC<br>50 g C\$<br>35 g L |
| Volume [m <sup>3</sup> ]   | 27.94.10 <sup>-6</sup> | 76.70.10 <sup>-6</sup>         |
| AH <sub>3</sub>            |                        | 104                            |
| Ettringite                 | 107                    | 821                            |
| Gypse                      |                        | 2386                           |
| C-S-H                      | 7945                   | 2777                           |
| Hydrotalcite-OH            | 608                    | 221                            |
| Stratlingite               | 644                    |                                |

La comparaison des quantités des phases hydratées, à l'équilibre, des deux systèmes permet de tirer les faits suivants :

- Ajouter du liant ettringitique (composé majoritairement de sulfate de calcium) au laitier entraine la formation d'AH<sub>3</sub> et de gypse. La présence de gypse est due à l'hydratation complète du sulfate de calcium anhydre.
- Lorsque le système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] hydraté est à l'équilibre thermodynamique, la stratlingite n'est pas formée et l'aluminium qui n'est donc pas consommé par cette phase (C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>) va permettre la précipitation plus importante d'ettringite (C<sub>3</sub>A.3C\$.H<sub>32</sub>).
- La quantité d'hydrotalcite-OH (M<sub>4</sub>AH<sub>10</sub>) formée, pour le système [Laitier] et [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] est exactement la même (en prenant en compte l'effet de dilution dû à l'augmentation du volume du matériau dans le cas du système ternaire). Ainsi, ajouter du ciment alumineux et du sulfate de calcium au laitier n'entraine pas le blocage du passage en solution du magnésium provenant du laitier.

A l'aide du modèle *Gems*, lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique, il y a à la fois une contribution du liant ettringitique, du laitier et du sulfate de calcium. Cependant, il n'est pas possible de décrire les mécanismes d'hydratation car le modèle ne renseigne pas sur les cinétiques d'hydratation.

### 3.2. Prise en compte de la cinétique d'hydratation

Pour identifier les mécanismes d'hydratation, il faut relier les phénomènes de dissolution – précipitation à la consommation des anhydres et à la formation des hydrates. Il faut également, évaluer la part des différents constituants du système ternaire sur la structuration du matériau.

#### 3.2.1. Suivi des phases anhydres et hydratées – Impact sur le bilan hydrique

##### 3.2.1.1. Comparaison à l'équilibre entre le modèle *Gems* et le modèle cinétique

Les quantités des phases anhydres et hydratées sont calculés avec le modèle *cinétique* jusqu'à épuisement total de l'eau ajoutée dans le système.

Les suivis obtenus sont présentés sur la Figure 134. Dans le Tableau 22, un comparatif des quantités des hydrates en moles/m<sup>3</sup> obtenus à l'aide des modèles *Gems* et *cinétique* (à terme) est réalisé.

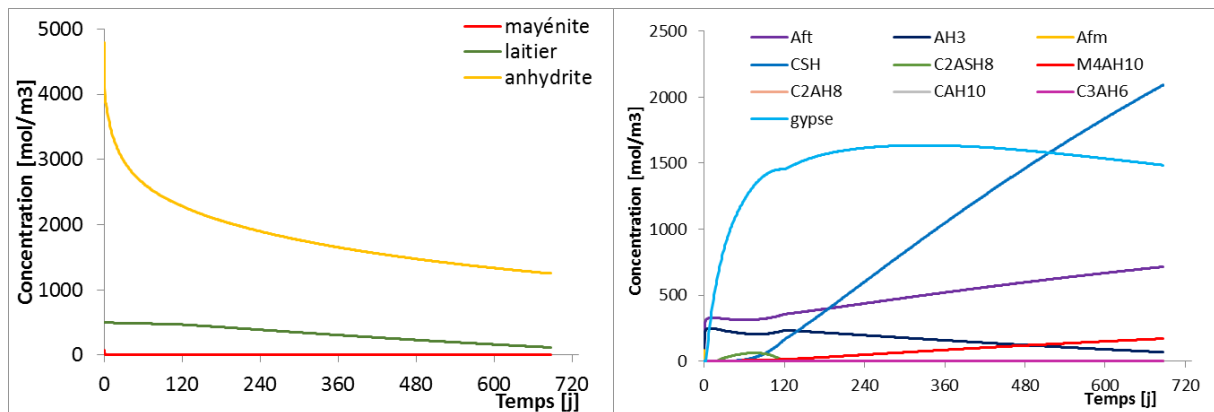


Figure 134 : Réponse du modèle sur le suivi des phases anhydres et des phases hydratées sur 2 ans

Tableau 22 : Comparatif de l'assemblage et quantité des hydrates en **moles/m<sup>3</sup>** issus du modèle *Gems* et du modèle cinétique

|                 | <i>Gems</i> | <i>Cinétique</i> |
|-----------------|-------------|------------------|
| AH <sub>3</sub> | 104         | 68               |
| Ettringite      | 821         | 715              |
| Gypse           | 2386        | 1484             |
| C-S-H           | 2777        | 2092             |
| Hydrotalcite-OH | 221         | 171              |

Il faut attendre presque 2 ans pour que toute l'eau soit consommée. A cette échéance, les réactions d'hydratation s'arrêtent, et le système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] contient encore des phases anhydres : anhydrite et laitier.

Le suivi des phases hydratées montre :

- La formation puis la consommation totale de la stratlingite. La consommation de stratlingite est cohérente avec le modèle *Gems*.
- La formation puis la consommation de l'AH<sub>3</sub>.

- La formation d'ettringite, C-S-H et hydrotalcite-OH dont leurs quantités sont sous-estimées par rapport à celles obtenues avec le modèle *Gems*.
- La quantité de gypse formé atteint son maximum après 8 mois d'hydratation. Après cette échéance, il a tendance à être consommé.

Le modèle *cinétique* et *Gems* donnent les mêmes tendances à long terme.

### 3.2.1.2. Bilan des réactions à jeune âge

Les suivis des phases anhydres et hydratées, obtenus à l'aide du modèle *cinétique* jusqu'à 56 jours, sont présentés respectivement sur la Figure 135 pour les anhydres et la Figure 136 pour les hydrates.

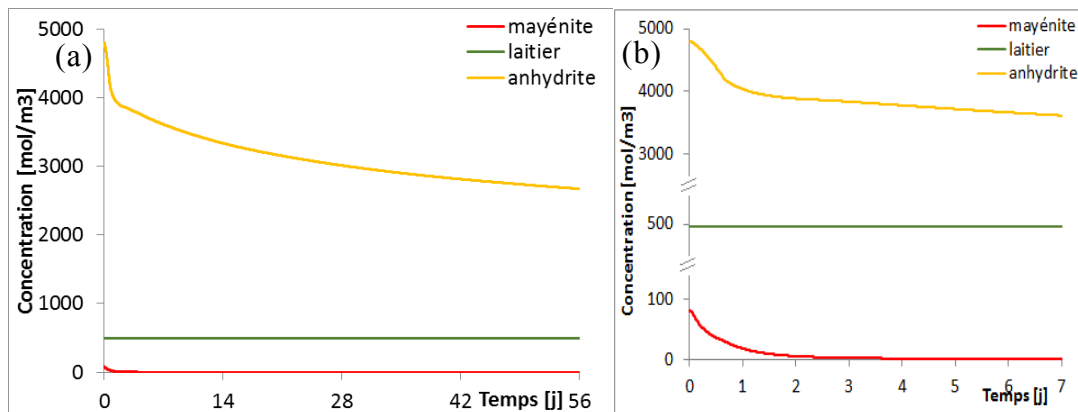


Figure 135 : Réponse du modèle sur le suivi des phases anhydres au cours du temps : sur 56 jours (a), sur 7 jours (b)

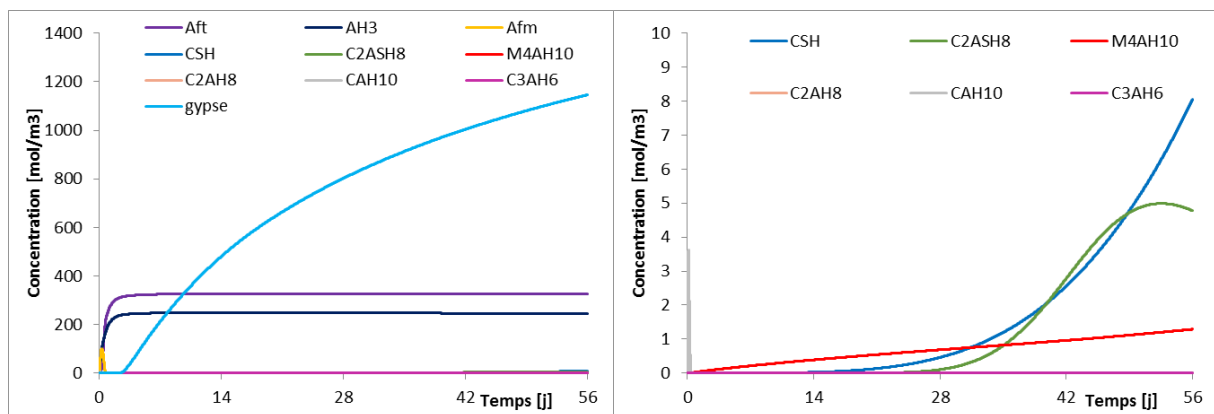


Figure 136 : Réponse du modèle sur le suivi des phases hydratées au cours du temps

Dans l'analyse des résultats des phases anhydres :

La réaction d'hydratation de la mayénite est rapide et totale. Au bout de 5 heures (qui correspond aux exigences de démoulage des mortiers pour cette étude), 31 % de la mayénite est consommée. Au bout d'1 jour, 78 % de la mayénite est consommée. A 3 jours, il ne reste que 3 % de mayénite dans le système et à 7 jours il n'en reste que 0,5 %. Ces résultats sont cohérents avec la réactivité intrinsèque de cette phase qui réagit dans les premières heures ([3] et chapitre 1, paragraphe 4.2 & chapitre 4, paragraphe 3.2.4).

A 3 jours correspond donc l'échéance à laquelle la quasi-totalité de la mayénite est consommée et correspond également à l'échéance à laquelle le sulfate de calcium anhydre va s'hydrater pour former du gypse.

Dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier], la consommation du laitier est très faible (à peine 0,6%) entre l'état anhydre et l'état à 56 jours.

Dans l'analyse des résultats des phases hydratées et selon leur ordre d'apparition :

Avant la formation d'ettringite, la consommation du liant ettringitique (ciment alumineux + sulfate de calcium) entraîne la formation et la consommation de monosulfoaluminate de calcium. Ce résultat est cohérent avec les résultats du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium] majoritaire en ciment alumineux extraits des travaux de **Georgin [3]** mais n'a pas été montré expérimentalement.

Concernant l'ettringite et l' $\text{AH}_3$ , la précipitation des hydrates est cohérente avec la consommation des anhydres. Le maximum de leur quantité est atteint dès 7 jours.

La formation d'hydrotalcite dès l'hydratation du système, de C-S-H après 14 jours de cure et de stratlingite après 28 jours de cure est synonyme de la réaction et donc de la consommation du laitier. Il est possible que le modèle *cinétique* sous-estime la consommation du laitier (sa réaction est très lente, car la consommation du laitier n'est que 0,6 % en 56 jours de cure) et pourtant, expérimentalement, l'apport du laitier n'est pas négligeable. Toutefois, la cinétique de réaction du laitier est cohérente avec les résultats obtenus dans les chapitre 1, paragraphe 4.2 & chapitre 4, paragraphe 3.2.4, à savoir que, la réaction d'hydratation du laitier est effective après l'hydratation du liant ettringitique.

Le modèle *cinétique*, calculé pendant 56 jours, étant loin de l'équilibre thermodynamique obtenu à l'aide de *Gems*, l'apport du laitier sur l'augmentation de la quantité d'ettringite n'est pas observable.

D'un point de vue réactionnel, une bonne adéquation entre la consommation des phases anhydres, la formation des phases hydratées et la cinétique existe entre le modèle *cinétique* et l'expérimental.

Trois séquences se déroulent au cours de l'hydratation :

Séquence 1

Il s'agit de la réaction d'hydratation du ciment alumineux et du sulfate de calcium. Cette hydratation entraîne la formation d'ettringite et d' $\text{AH}_3$ .

Séquence 2

Il s'agit cette fois de l'hydratation du sulfate de calcium, avec l'hydratation de l'anhydrite en gypse. Expérimentalement, cette séquence n'est identifiée clairement que dans deux modes de conservation, à savoir, en condition de séchage et en réhydratation. D'après *Gems*, à l'équilibre, toute l'anhydrite est transformée en gypse.

Séquence 3

Il s'agit de l'hydratation du laitier qui démarre à partir de 14 jours d'après le modèle *cinétique* avec la formation de C-S-H. Expérimentalement, ce résultat est relié à l'augmentation des performances mécaniques et le contrôle des variations dimensionnelles lors de la cure sous eau, et plus généralement, lorsque la dessiccation est empêchée.



Ainsi, d'après le modèle *cinétique* et les résultats expérimentaux, lors de l'hydratation du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier], c'est d'abord le liant ettringitique qui s'hydrate, puis le laitier une fois que tout le ciment alumineux a été consommé. Il n'existe pas d'interaction entre la réaction du liant ettringitique et du laitier.

### 3.2.1.3. Bilan hydrique

Les évolutions de l'eau liée, de la porosité et du degré de saturation sont présentées sur la Figure 137.

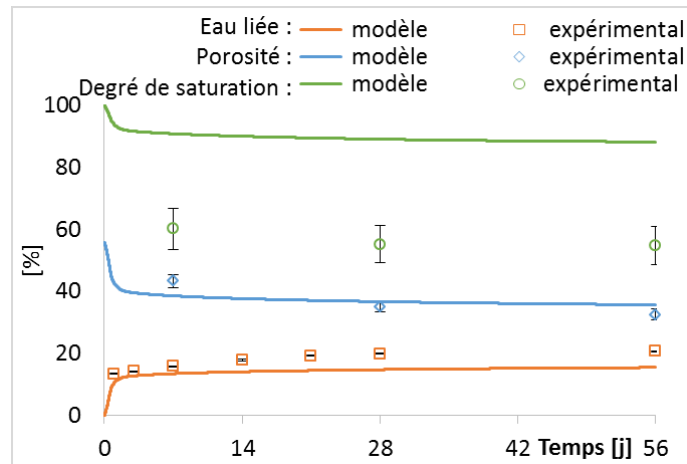


Figure 137 : Evolution de la porosité, du degré de saturation et de l'eau liée - Comparaison du modèle et de l'expérimental

Une bonne adéquation entre l'expérimental et le modèle existe pour l'évolution de l'eau liée et de la porosité du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier], avec toutefois une légère sous-estimation de l'eau liée et une légère surestimation de la porosité. Ce résultat confirme que la séquence réactionnelle est correcte.

Cependant, ces écarts vont entraîner une différence plus importante du degré de saturation car il dépend de l'eau résiduelle (évaluée à l'aide de l'eau liée) et de la porosité.

Pour le degré de saturation, une différence notable de 30 % entre l'expérimental et le modèle est observée.

Le degré de saturation est défini par l'Équation 43 (chapitre 3, paragraphe 4.4). Il dépend de l'eau résiduelle et de la porosité. Dans cette équation, les grandeurs « eau initiale » et « volume de l'éprouvette » sont considérés comme des constantes. L'eau résiduelle est déterminée à partir de l'eau initiale et l'eau liée. Seule l'incertitude sur l'eau liée sera prise en compte.

Le degré de saturation peut être considéré comme une fonction quotient du type :

$$y = \frac{x_1}{x_2}$$

Équation 50

avec :  $x_1$  représentant l'eau liée et  $x_2$  représentant la porosité

D'après les règles de propagation des incertitudes, lorsque la grandeur composée n'est constituée que de produit ou de quotient, les erreurs relatives s'additionnent.

Et alors, dans ce cas :

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x_1}{x_1} + \frac{\Delta x_2}{x_2}$$

Équation 51

En prenant :

$\Delta x_1$  (erreur relative associée à la mesure de l'eau liée) = 1%

$\Delta x_2$  (erreur relative à la mesure de porosité) = 5%.

A partir de cette équation, l'erreur relative moyenne sur le degré de saturation est calculée à 11 %.

Cette propagation des erreurs peut expliquer l'origine du degré de saturation supérieur à 1 dans le chapitre 4, paragraphe 2.1.2.

#### 3.2.1.4. Conclusion

Le modèle *cinétique* permet d'avoir une vision globale aux différentes séquences d'hydratation et est cohérent avec l'expérimental.

Le modèle montre que le laitier réagit faiblement dès l'hydratation, avec la précipitation d'hydrotalcite-OH et dès 14 jours avec la précipitation de C-S-H. L'hydratation du laitier peut se corréler expérimentalement à l'augmentation des performances mécaniques.

Il existe une bonne corrélation entre les valeurs modélisées et expérimentales pour l'eau liée et la porosité, et dans une moindre mesure pour le degré de saturation.

Cependant, comme actuellement la modélisation ne permet pas de décrire les transferts hydriques, pour apporter des éléments de compréhension aux différents comportements obtenus pour les différents modes de conservation, il faut s'intéresser à la précipitation des hydrates dans le milieu poreux.

### 3.2.2. Précipitation des hydrates dans le milieu poreux

#### 3.2.2.1. Théorie de cristallisation dans les pores

Pour savoir si dans les pores, les hydrates peuvent cristalliser, il faut identifier d'une part, la population de pores contenant de l'eau (rayon de pore associé à la frontière entre la phase air et la phase eau liquide, appelé rayon du ménisque et noté  $r_m$ ) (Figure 138) et d'autre part, le rayon de cristallisation ( $r_c$ ) à partir du degré de saturation et des indices de sursaturation.

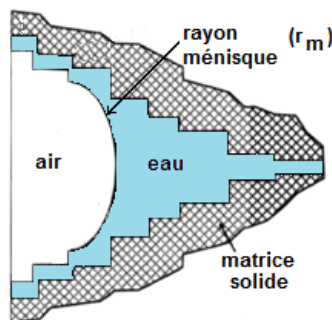


Figure 138 : Représentation schématique d'un pore dans une matrice solide

Dans le cas de béton et de mortier, **Scherer [4, 10]** a établi les phénomènes d'expansion en s'appuyant à la fois sur une approche thermodynamique et sur la théorie de la pression de cristallisation. Dans un matériau poreux, un dommage peut être causé par la précipitation de cristaux dans le liquide présent dans les pores. Quand le niveau de saturation est atteint il y a précipitation. La sursaturation dépend de paramètres tels que la température la taille des pores et la concentration, ce phénomène est décrit par les équations de **Correns** et **Laplace [5, 9]** :

$$P = \frac{RT}{V_m} \times \ln \left( \frac{IAP}{K_{sp}} \right) \text{ et } P = 2\gamma_c \times \frac{2}{r}$$

*Équation 52*

où :

$P$  est la pression de cristallisation

$R$  est la constante des gaz parfaits

$T_0$  est la température absolue

$V_m$  est le volume molaire

$IAP$  est l'activité ionique du produit

$K_{sp}$  est le produit de solubilité à l'équilibre

$k^j$  est la vitesse constante de la réaction  $j$

$\gamma_{CL}$  est l'énergie libre interfaciale (entre le cristal et le liquide)

$r$  est le rayon de pore

#### 3.2.2.1.1. Détermination du rayon du ménisque

Connaissant la porosité, la distribution poreuse et le degré de saturation, il est possible de déterminer graphiquement le rayon du ménisque. La porosité totale multipliée par le degré de saturation renseigne sur le volume de pore vide à une échéance d'hydratation. Le produit résultant de la soustraction de cette valeur à la porosité est reportée sur le volume cumulé de la distribution poreuse, comme cela est représenté sur la Figure 139.

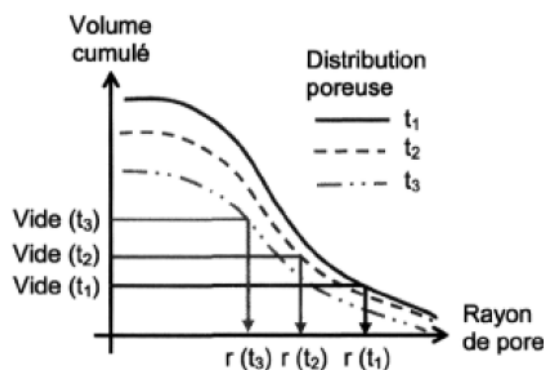


Figure 139 : Pression capillaire fonction du rayon de ménisque via une étude de la distribution poreuse en fonction du temps [8]

Tous les pores dont le rayon est inférieur au rayon  $R_m$  (noté  $r(t_x)$  sur la Figure 139) sont saturés en eau.

Expérimentalement, il suffit de reporter les valeurs de quantité de pores vides sur l'axe du volume cumulé et de lire à l'intersection avec la courbe de chargement de mercure le rayon du ménisque (Figure 140).

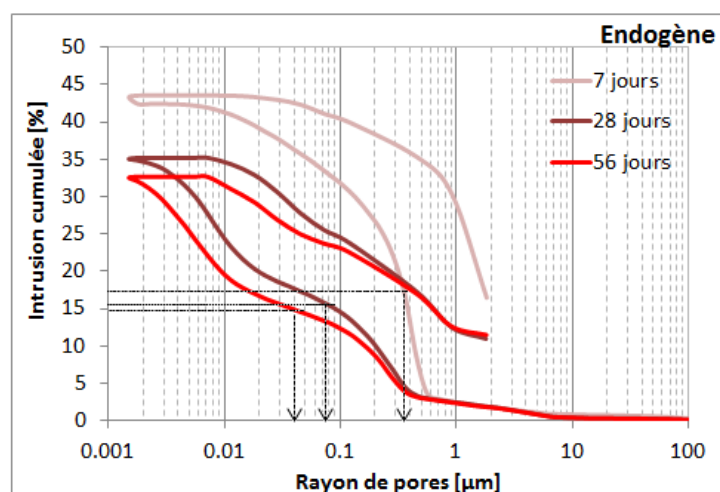


Figure 140 : Détermination du rayon du ménisque à l'aide des distributions poreuses cumulées

Ce même raisonnement est appliqué à tous les modes de conservation. Les rayons du ménisque sont donnés dans le Tableau 23 et les graphiques associés sont présentés en annexe 5.

Tableau 23 : Evolution au cours du temps du rayon du ménisque pour le système [Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium - Laitier] ayant subi différents modes de conservation

|                        |          | air   | endogène | eau   | réhydratation |
|------------------------|----------|-------|----------|-------|---------------|
| rayon du ménisque [μm] | 7 jours  | 0.018 | 0.36     | 0.32  | 0.4           |
|                        | 28 jours | 0.055 | 0.075    | 0.018 | 0.02          |
|                        | 56 jours | 0.045 | 0.04     | 0.01  | 0.17          |

Le rayon du ménisque renseigne également sur la quantité de pores pleins (c'est-à-dire, les pores contenant de l'eau) et la quantité de pores vides. Pour les quatre modes de conservation et au cours du temps, la répartition est présentée sur la Figure 141.

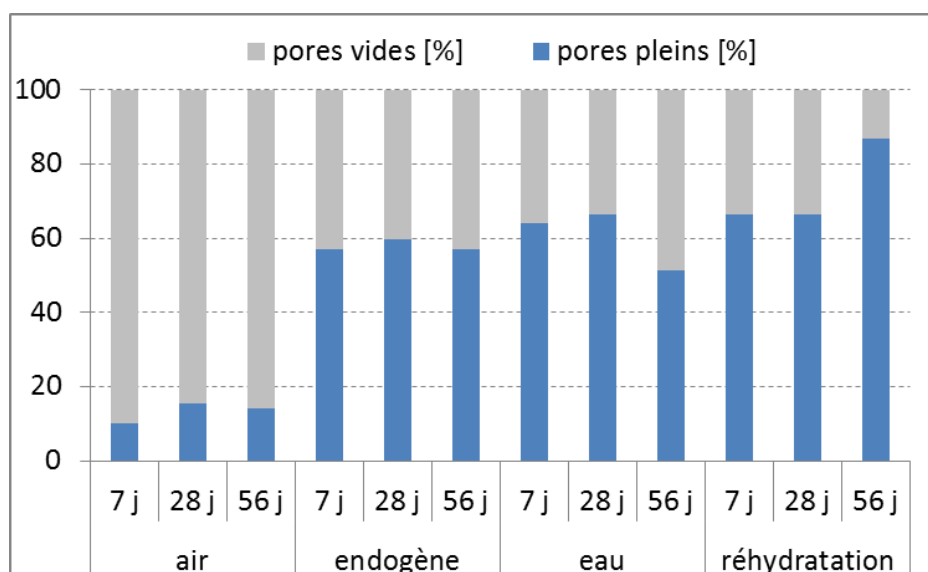


Figure 141 : Evolution des quantités de pores contenant de l'eau cours de la cure

C'est en condition de séchage que le système compte le moins de pores contenant de l'eau (environ 10 à 15 % des pores contiennent de l'eau). En cure endogène, 60 % des pores contiennent de l'eau et le système n'évolue pas au cours du temps. Sous eau, la quantité de pores contenant de l'eau diminue entre 28 jours et 56 jours, synonyme d'une part de la consommation de l'eau par la précipitation d'hydrates et d'autre part, de la non-adsorption de l'eau par les pores entre ces échéances de cure. Dans ce cas, il semble qu'il n'y ait pas d'échange avec le milieu extérieur (l'eau), ce qui reviendrait à une conservation endogène. En réhydratant le système après une conservation à l'air, la quantité de pores contenant de l'eau augmente au cours de la cure. Cela signifie que la porosité peut adsorber de l'eau.

### 3.2.2.1.2. Détermination du rayon de cristallisation

Pour un rayon de pore donné, tous les cristaux qui vont précipiter ont un rayon inférieur ou égal au rayon de pore. Il faut que la force ionique soit suffisante pour que le cristal précipite (Équation 52).

Ainsi, à partir des indices de sursaturation théoriques du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier], et à l'aide de l'Équation 52, il est possible de déterminer le rayon de cristallisation des différents hydrates au cours de la cure.

Pour cela, à 7, 28 et 56 jours, les indices de sursaturation de l'ettringite, gypse et C-S-H sont relevés graphiquement et le rayon de cristallisation est calculé.

L'évolution des indices de sursaturation au cours du temps pour une cure endogène est présentée sur la Figure 142 et les rayons de cristallisation des trois hydrates au cours de la cure sont donnés dans le Tableau 24.

*N.B : le modèle ne permettant pas de décrire les transferts hydriques, il n'est pas possible d'évaluer les indices de sursaturation pour les conservations à l'air, sous eau et en réhydratation.*

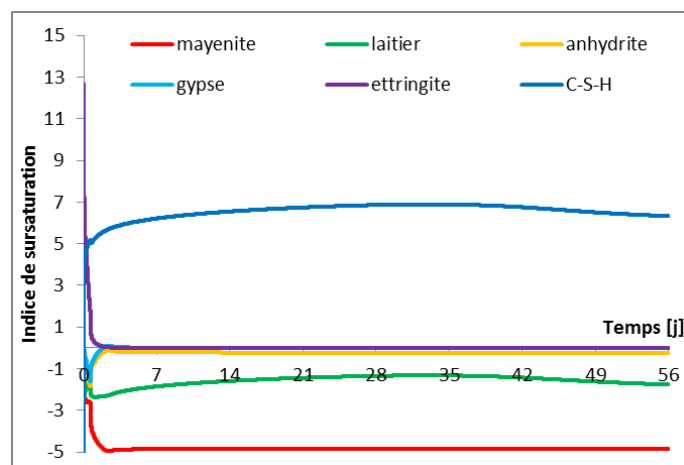


Figure 142 : Evolution des indices de sursaturation au cours du temps

Tableau 24 : Evolution au cours du temps des rayons de cristallisation des phases hydratées ettringite, gypse et C-S-H pour le système [Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium - Laitier] en cure endogène

|                               |          | ettringite | gypse | C-S-H  |
|-------------------------------|----------|------------|-------|--------|
| rayon de cristallisation [μm] | 7 jours  | 13.4       | 0.30  | 0.0003 |
|                               | 28 jours | 306.2      | 2.05  | 0.0003 |
|                               | 56 jours | 102        | 5.4   | 0.0003 |

### 3.2.2.1.3. Représentation schématique des rayons de ménisque et de cristallisation

A partir du rayon du ménisque et du rayon de cristallisation, il est possible de déterminer la capacité à cristalliser dans les pores. Deux cas se distinguent et sont représentés sur la Figure 143.

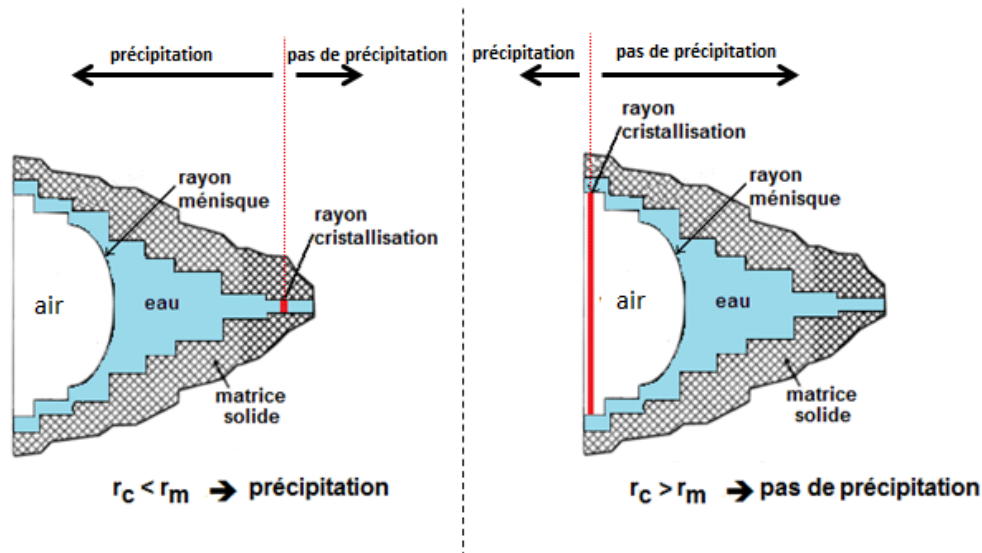


Figure 143 : Représentation schématique de la précipitation d'hydrates dans les pores

Il s'agit dans le premier cas, de la précipitation des hydrates car le rayon du ménisque est supérieur au rayon de cristallisation, et dans le second cas, de l'impossibilité de précipiter des hydrates car le rayon du ménisque est inférieur au rayon de cristallisation. Pour ce cas, les pores où les hydrates devraient précipiter ne contiennent pas d'eau.

Il est également à noter que la pression de cristallisation est inversement proportionnelle au rayon du pore. Cela signifie, que plus un pore est fin (petit), plus la pression pour permettre la cristallisation est importante (et inversement). Ainsi, la cristallisation d'hydrates dans les petits pores peut entraîner l'expansion du matériau du fait d'une contrainte de pression trop élevée.

### 3.2.2.2. Propositions de mécanismes de précipitation des hydrates dans le milieu poreux

Pour apporter des éléments de compréhension aux mécanismes d'hydratation et faire un lien avec l'expérimental, les valeurs du rayon du ménisque et du rayon de cristallisation sont reportés sur les distributions poreuses (Figure 159).

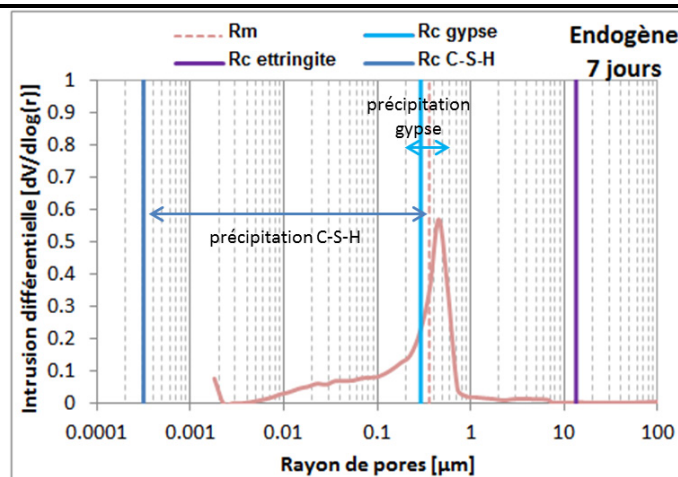


Figure 144 : Positionnement du rayon du ménisque et du rayon de cristallisation des différents hydrates sur les distributions poreuses

Un récapitulatif de la possibilité de précipiter dans les pores pour les différents modes de conservation au cours du temps est donné dans le Tableau 25 (*pour évaluer la possibilité de précipiter dans les pores, il a été supposé que les indices de sursaturation sont identiques à ceux obtenus pour la cure endogène*). Les représentations graphiques pour le système ayant subi différentes cures sont données en annexe 5.

Tableau 25 : Récapitulatif de la possibilité de précipiter dans les pores pour les différents modes de conservation au cours du temps

|            | échéance | air           | endogène      | eau           | réhydratation |
|------------|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| ettringite | 7 jours  | ×             | ×             | ×             | ×             |
|            | 28 jours | ×             | ×             | ×             | ×             |
|            | 56 jours | ×             | ×             | ×             | ×             |
| gypse      | 7 jours  | ×             | précipitation | précipitation | précipitation |
|            | 28 jours | ×             | ×             | ×             | ×             |
|            | 56 jours | ×             | ×             | ×             | ×             |
| C-S-H      | 7 jours  | précipitation | précipitation | précipitation | précipitation |
|            | 28 jours | précipitation | précipitation | précipitation | précipitation |
|            | 56 jours | précipitation | précipitation | précipitation | précipitation |

(avec : **×** signifie que la précipitation ne peut avoir lieu car le rayon du ménisque est plus faible que le rayon de cristallisation)

Dès 7 jours, pour le matériau soumis à la dessiccation, la quasi-totalité des pores a un rayon supérieur à 0,1  $\mu\text{m}$  et l'eau se trouve dans les pores dont le rayon est inférieur à 0,06  $\mu\text{m}$ . Cela signifie que même si le système n'est pas complètement désaturé en eau, l'eau présente dans la faible quantité de pores permet uniquement la précipitation de C-S-H. Cependant, la précipitation de C-S-H ne permet pas d'apporter suffisamment de texturation au matériau pour engendrer l'augmentation des performances mécaniques. Expérimentalement (cf. chapitre 4, paragraphe 3.2.3), du gypse est obtenu lors de la conservation du système à l'air mais le modèle ne prédit pas la précipitation de gypse, et ce, quelle que soit l'échéance.

Dans le cas où la dessiccation est empêchée, au moins 50 % de la porosité contient de l'eau et c'est donc la pression de cristallisation qui va déterminer la cristallisation des hydrates.

En cure endogène, le rayon du ménisque diminue au cours du temps. Cela signifie que l'eau est consommée et donc que des hydrates sont formés. La réaction d'hydratation s'arrêtera quand la pression de cristallisation ne sera plus assez forte pour générer des hydrates. Ainsi, il est probable que la totalité de l'eau ajoutée ne soit pas intégralement consommée. Il en est donc de même pour les phases anhydres.

De plus, en calculant les rayons de cristallisation des hydrates dans les pores, il apparaît que l'ettringite ne peut précipiter dès 7 jours de cure, le gypse ne peut précipiter que pendant les 7 premiers jours et les C-S-H précipitent quelle que soit l'échéance de temps.

Ces résultats sont en désaccord avec le suivi des phases hydratées obtenu par le modèle *cinétique* au cours du temps. En effet, d'après le modèle, le gypse se forme en continu au cours du temps (à partir de 3 jours) et la formation de C-S-H n'apparaît qu'après 14 jours de cure.

Expérimentalement, le gypse n'est pas formé (cf. annexe 6) et les C-S-H n'ont pas pu être suivis (cf chapitre 3, paragraphe 4.1).

En cure sous eau ou en réhydratation, l'eau n'est pas le facteur limitant car l'eau peut être adsorbée tant que la porosité du matériau le permet.

En cure sous eau et en cure en réhydratation, la capacité à précipiter des hydrates est la même qu'en cure endogène. L'ettringite ne peut être formée alors qu'expérimentalement, sa quantité augmente au cours de la cure (cf. chapitre 4, paragraphe 3.2.3). Le gypse peut être formé à 7 jours, et pourtant, expérimentalement, en cure sous eau le gypse n'est pas formé (cf. chapitre 4, paragraphe 3.2.3). En cure en réhydratation, du gypse est formé et sa quantité augmente au cours du temps (cf. chapitre 4, paragraphe 3.2.3). Concernant les C-S-H, quelle que soit l'échéance de cure, ils peuvent précipiter.

Ces résultats ne sont pas quantitatifs, mais comme en cure en réhydratation, plus de pores contiennent de l'eau qu'en cure sous eau, il est possible que la quantité d'hydrates formés soit plus importante en cure en réhydratation qu'en cure sous eau (ou en endogène). Cela pourrait alors expliquer les différences de performances mécaniques obtenues pour les différents modes de conservation (cf. chapitre 4, paragraphe 3.2.4).

Le modèle *cinétique* n'est pas parfait, néanmoins, il apporte une lecture différente aux résultats expérimentaux et permet ainsi de proposer des mécanismes et schémas d'hydratation et d'identifier ce qui se passe en milieu poreux.

Par contre, ce modèle ayant transposé d'une étude d'un système [Ciment Alumineux ( $C_{12}A_7$ ) – Sulfate de Calcium (plâtre  $\alpha$ )] majoritaire en ciment alumineux, le calage qui a été fait sur les constantes de solubilité et les vitesses de dissolution n'est pas forcément bien adapté au système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] contenant majoritairement de l'anhydrite. Ainsi, une étude approfondie nécessite d'être réalisée.

## 4 Le modèle *cinétique* : quelles améliorations possibles ?

Même si le passage en solution du laitier semble bien défini, une différence significative de la quantité d'eau liée est observée entre le modèle *cinétique* et l'expérimental.



En effet, sur le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium - Laitier], le suivi de conductivité (Figure 145) montre bien un décalage en terme de cinétique et de niveau entre l'expérimental et le modèle. Expérimentalement, après le premier accident, une brusque montée de conductivité (dissolution) est observée dans les premières heures, avec le modèle *cinétique*, la cinétique est beaucoup plus lente (presque 2 jours).

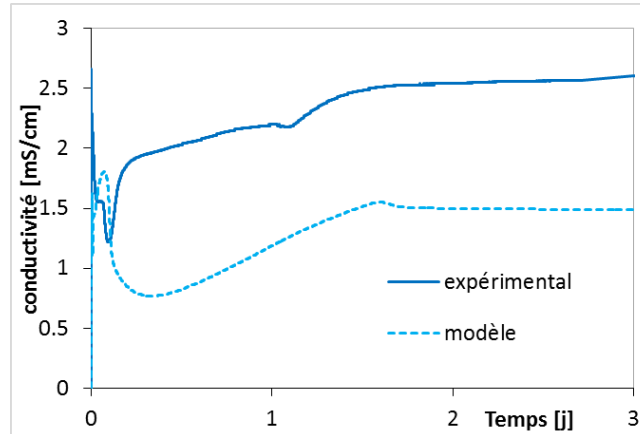


Figure 145 : Réponse du modèle sur la conductivité

Ces différences se répercutent sur le pH (Figure 146). Expérimentalement, un premier saut de pH est observé à 1 jour et un second à 3 jours. Ces phénomènes ne sont pas reproduits sur le modèle *cinétique*.

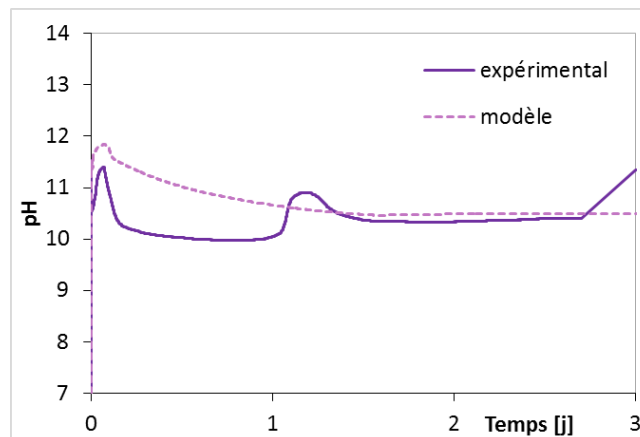


Figure 146 : Réponse du modèle sur le pH

Pour essayer de comprendre ces différences, le système ternaire est décomposé.

En s'intéressant plus précisément aux systèmes [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium] majoritaire en sulfate de calcium et [Laitier], des différences significatives sont à prendre en considération dans les temps courts.

Les courbes de conductivité pour ces deux systèmes sont présentées sur la Figure 147.

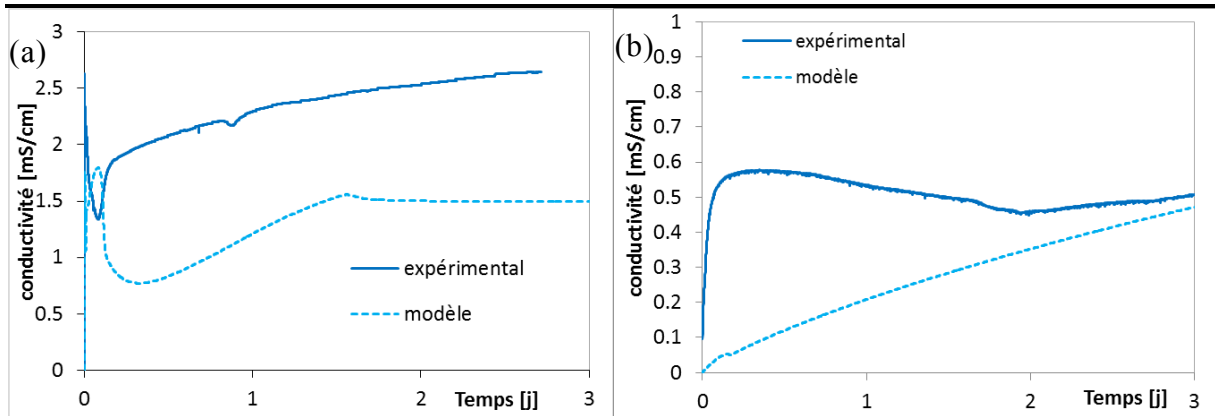


Figure 147 : Réponse du modèle sur le pH et la conductivité pour les systèmes [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium] (a) et [Laitier] (b)

### Pour le système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium]

Expérimentalement, une dissolution est observée pendant environ 3 heures puis le système précipite. Avec le modèle *cinétique*, la vitesse de dissolution – précipitation est plus rapide, car après une première phase de dissolution instantanée, le système précipite jusqu'à 3 heures puis une nouvelle phase de dissolution est observée. Et, dans ce cas, la seconde phase de précipitation (qui correspond à la première précipitation observée expérimentalement) est beaucoup plus lente qu'expérimentalement. Un écart d'1 mS/cm est obtenu entre le résultat expérimental et modélisé.

### Pour le système [Laitier]

Expérimentalement, le maximum de laitier qui se peut se dissoudre dans l'eau est atteint très rapidement (quelques heures). Avec le modèle, il faut attendre 3 jours pour que le niveau de conductivité s'approche de l'expérimental.

Il semblerait qu'un problème de cinétique soit à l'origine des différences observées entre les résultats expérimentaux et modélisés. Ainsi, pour faire correspondre au mieux le modèle *cinétique* à l'expérimental, il faudrait analyser les ions en solution afin d'affiner les cinétiques de dissolution et constantes de solubilité.

## 5 Conclusion

La modélisation est une méthode alternative aux techniques expérimentales utilisées dans ces travaux qui permet le suivi de la consommation des anhydres et l'identification des phases hydratées présents sous forme vitreuse et gel. Elle apporte une autre lecture des résultats expérimentaux en prenant en compte les réactions qui se passent dans le milieu poreux.

L'intérêt de *Gems* est qu'il dispose d'une base thermodynamique complète et bien renseignée. Le modèle se place à l'équilibre thermodynamique et rend compte des hydrates susceptibles d'être formés et de leur quantité. Cependant, ce modèle ne renseigne pas sur les cinétiques de consommation des anhydres et de formation des hydrates et ne permet pas d'identifier l'impact du milieu poreux.

L'intérêt de travailler avec le modèle *cinétique* est qu'il a été développé spécifiquement pour répondre à ces besoins. Cette approche permet d'apporter des éléments de compréhension sur la possibilité des hydrates de précipiter dans un milieu poreux.

Ce modèle est encore en phase de développement. Cela explique les résultats qui ne sont pas complètement satisfaisants et qui sont dus à un problème de calage des passages en solution particulièrement à jeune âge (décalage de cinétique des courbes de conductivité modélisées).

L'approche par ce type de modèle est intéressante par le fait qu'elle permet à la fois d'assurer un lien avec les résultats expérimentaux mais également avec des outils comme *Gems* où le système est étudié à l'équilibre.

Il se confirme ainsi que l'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] a lieu en trois étapes avec dans un premier temps l'hydratation du liant ettringitique, puis l'hydratation du sulfate de calcium en gypse et l'hydratation du laitier. En revanche, il n'a pas été possible de déterminer l'ordre de réaction entre l'hydratation du sulfate de calcium et du laitier.

Le modèle *Gems* permet de visualiser l'apport de chaque élément du système.

Le modèle *cinétique* confirme que le laitier réagit faiblement dans un premier temps.

Pour aller plus loin, il faut retravailler les calages des systèmes [Laitier] et [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium] majoritaire en sulfate de calcium en intégrant une analyse des ions dans la solution interstitielle du milieu poreux. Il faudrait également prendre en considération les transferts hydriques pour permettre la modélisation des différentes cures et notamment apporter des éléments de compréhension aux systèmes ayant subi un séchage puis une réhydratation.

## Références bibliographiques

- [1]  
GEMS SOFTWARE (Gibbs Energy Minimization Software for Geochemical Modeling)  
<http://gems.web.psi.ch/>
- [2]  
GEORGIN J.-F., LE BIHAN T., AMBROISE J., PERA J., Early-age behavior of materials with a cement matrix, *Cement and Concrete Research* Vol.40 (2010) 997-1008
- [3]  
GEORGIN J.-F., PRUDHOMME E., Hydration modelling of an ettringite based binder, *Cement and Concrete Research* (in press) (2015)
- [4]  
SCHERER G.W., Crystallization in pores, *Cement and Concrete Research* vol.29 (1999) 1347-1358
- [5]  
CORRENS C.-W., STEINBORN W., Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft, *Z. Krist. A* 101, (1939) 117-133
- [6]  
HAAS J., Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO<sub>2</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-H<sub>2</sub>O, Thèse université de Bourgogne (2012)
- [7]  
PÖLLMANN H., Characterization of different water contents of ettringite and kuzelite  
Proc. XII International Congress on the Chemistry of Cement, 8–13 July, Montreal, Canada, (2007)
- [8]  
MICHAUD P.-M., Vers une approche chimio-poro-visco-elastique du comportement au jeune âge des bétons, Thèse en cotutelle Université Laval Québec & INSA Lyon (2008)
- [9]  
CORRENS C.W., Growth and Dissolution of crystals under linear pressure, *Discussions of the Faraday Society*, vol.5 (1949) 267-271
- [10]  
SCHERER G.W., Stress from crystallization of salt, *Cement and Concrete Research* vol.34 (2004) 1613-1624
- [11]  
DAIAN J.-F., Equilibre et transfert en milieu poreux, Ouvrage de synthèse LTHE (2013)

---

# Conclusion générale

Ces travaux de recherche avaient pour but d'évaluer la viabilité (performantielle) d'un système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] majoritairement composé de sulfate de calcium et d'apporter des éléments de compréhension aux mécanismes d'hydratation.

Les comportements performantiel et dimensionnel se déterminent facilement avec la fabrication du mortier et le suivi des résistances mécaniques, du retrait et du gonflement au cours de la cure. En revanche, la complexité, la concomitance et les interactions des réactions d'hydratation du ciment alumineux, du sulfate de calcium et du laitier ont nécessité la mise en place d'une démarche expérimentale originale qui passe par la recherche d'activateurs du laitier, le développement de techniques expérimentales et par la décomposition du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier].

## Performances mécaniques et empreinte carbone

L'évaluation des performances mécaniques du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] a nécessité un choix optimisé des matières premières (ciment alumineux et sulfate de calcium) car, pour répondre aux exigences de diminution de l'empreinte CO<sub>2</sub>, obligatoires depuis plusieurs années et notamment avec le protocole de Kyoto, le ciment devait être en quantité minoritaire dans le liant.

En l'absence d'additif, ce choix de faible dosage en ciment alumineux a été possible grâce aux propriétés de prise et de durcissement rapides propres aux ciments alumineux. Ainsi, le ciment alumineux (produit par Kerneos) est un ciment majoritairement constitué de mayénite (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>), le sulfate de calcium est une anhydrite provenant de la calcination du gypse (produit en Allemagne) et le laitier de haut fourneau moulu provient d'Ecocem.

Les avantages des liants formulés à partir du système [Ciment Alumineux C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> – Sulfate de Calcium Anhydre Casufill A5 – Laitier de haut fourneau Ecocem] sont doubles.

D'une part, ces liants formulés à partir de ces trois matières premières (sauf le pur liant ettringitique) présentent un bilan carbone inférieur au CEM I (ciment Portland ordinaire) et même inférieur au CEM III/B (ciment Portland aux ajouts contenant jusqu'à 80 % de laitier de haut fourneau). Les systèmes issus des travaux de **Lamberet [1]** possèdent un bilan carbone presque équivalent à celui du CEM I.

D'autre part, les performances mécaniques mesurées après 28 jours de cure sous eau pour les liants ternaires [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] sont importantes (Figure 148).

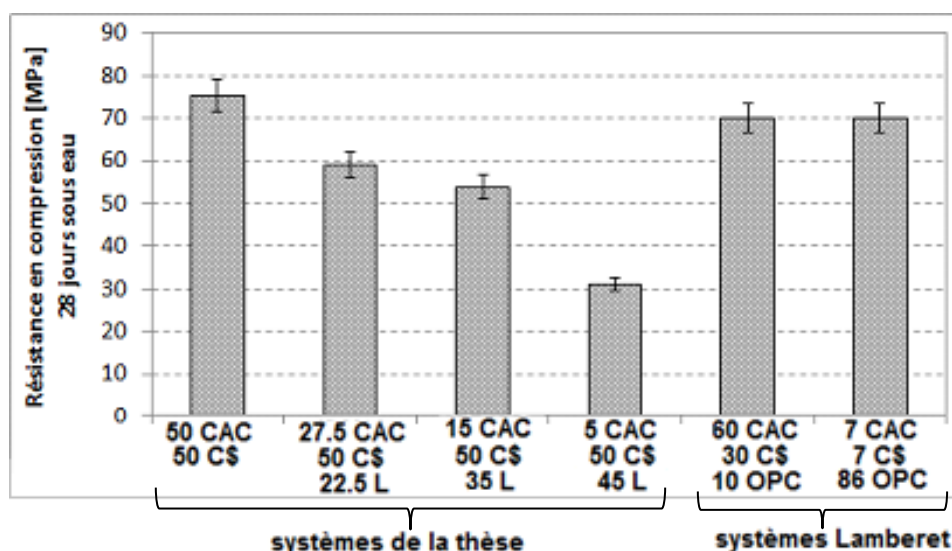


Figure 148 : Résistance en compression après 28 jours de cure sous eau

60 MPa sont mesurés sur le système contenant 27,5% de ciment alumineux, 50 % de sulfate de calcium et 22,5 % de laitier contre au minimum 42,5 MPa pour un CEM II/B et 52,5 MPa pour un CEM I.

Les performances mécaniques du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en sulfate de calcium sont de l'ordre ou supérieures aux performances mécaniques des systèmes [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Ciment Portland] et [Ciment Portland – Laitier] et leur bilan carbone est largement inférieur aux CEM I et CEM III/B.

Même si le cadre de ces travaux de thèse se limite à des liants constitués majoritairement de sulfate de calcium, l'intégralité du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] a été documenté afin d'avoir une vision globale des performances mécaniques de ce système.

De l'étude expérimentale, il est ressorti que le ciment alumineux réagit intégralement dans des temps très courts avec le sulfate de calcium et est alors responsable de la prise et de la montée en résistance aux jeunes âges. Le laitier se manifeste uniquement après l'hydratation du liant ettringitique et seulement lorsque la dessiccation est évitée. Ainsi, en condition de séchage, le laitier est assimilé à un filler inerte chimiquement, alors qu'en conservation endogène ou sous eau, le laitier s'hydrate et entraîne l'augmentation des performances mécaniques et contribue à limiter l'expansion sous eau.

La réaction du laitier, en cure sous eau, permet l'augmentation du domaine de formulation du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] comparativement au domaine [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Ciment Portland] (Figure 149). Cela permet alors de développer des produits ayant un faible bilan carbone (car contenant peu de ciment) et ayant des applications sous eau.

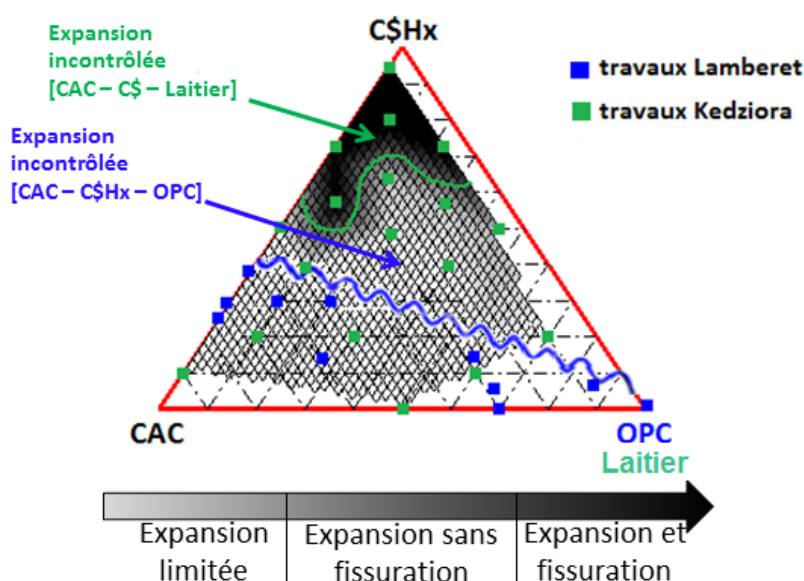


Figure 149 : Domaine de formulation des systèmes [Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium - Laitier] et [Ciment Alumineux - Sulfate de Calcium - Ciment Portland] sous eau

### Activateurs du laitier

Pour que le laitier fasse prise, il est nécessaire d'ajouter des additifs pour l'activer. L'étude bibliographique a mis en avant le rôle du pH sur le mécanisme d'activation du laitier. Pour un pH acide ou faiblement basique ( $<10$ ), une hydrolyse se produit et se traduit par la précipitation d'un gel à la surface des grains de laitier qui entraîne une attaque du laitier mais un problème de diffusion. Dans ces travaux, ce phénomène a été mis en avant avec l'utilisation d'acide citrique. Pour un pH supérieur à 10, le laitier est attaqué, ses oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ) sont solubilisés et précipitent pour former des hydrates qui entraînent la prise du laitier. Ce phénomène est démontré avec l'utilisation d'hydroxyde de calcium. En revanche, malgré un grand nombre de composés chimiques évalués, aucun produit autre que le sulfate de potassium et la chaux n'a permis l'activation du laitier. Ces additifs sont des ajouts usuels aux liants pour les applications de la chimie de la construction, en revanche, le dosage choisi (3%) est largement supérieur au dosage préconisé habituellement.

Malgré la présence d'additifs, il est apparu que même si l'activation du laitier est rapide (car effective dès les premières 24 heures), il faut à nouveau éviter la dessiccation pour que le laitier réagisse et apporte des résistances mécaniques.

### Méthodologie

Différents modes de conservation ont été pris en compte pour la caractérisation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] afin de s'approcher d'un contexte applicatif. Il s'agit :

- de la conservation en séchage (à l'air dans une salle à  $20^\circ\text{C}$  et 50 % d'humidité relative),
- de la conservation en endogène (éprouvette emballée de cellophane pour éviter les départs d'eau est conservée à  $20^\circ\text{C}$ , ce mode de cure s'apparente aux ouvrages massifs dont le cœur n'est pas soumis à la dessiccation),
- de la conservation sous eau (éprouvette conservée sous eau, à  $20^\circ\text{C}$ , correspond à la norme de caractérisation des liants) et pour finir,
- de la conservation en réhydratation (pour cela, l'éprouvette subi un séchage avant d'être conservée sous eau, ce mode de cure permet de faire le lien avec des applications types mortier-colle).

La compréhension des mécanismes d'hydratation du système [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] est complexe, notamment à cause des différences de vitesse de réactions du liant ettringitique et du laitier mais également à cause du caractère amorphe du laitier et de certains de ses produits d'hydratation comme les C-S-H. Ainsi, il a été nécessaire de développer des techniques pour le suivi du laitier et la déconvolution des réactions d'hydratation s'est faite par décomposition du système ternaire.

A l'heure actuelle et avec les techniques utilisées dans ces travaux, quantifier une phase amorphe comme le laitier est rendue complexe par le contexte formulaire. C'est pour cette raison que différents croisements et différentes approches ont été réalisés :

- Croisement métrologique

Concernant les techniques directes, la quantification Rietveld du laitier par diffraction des rayons X n'est pas adaptée du fait de la superposition de diverses phases amorphes générées par l'hydratation du laitier et dont leurs structures n'ont pas pu être déterminées dans ces travaux. En portant le laitier en température, la quantification de sa recristallisation, en merwinite et akermanite-melilite, par calorimétrie différentielle à balayage ou par diffraction des rayons X, n'est pas assez précise et est perturbée par la présence de C-S-H et de sulfate de calcium.

Concernant les techniques indirectes, l'assemblage des phases anhydres (mayénite et anhydrite) et des phases hydratées (ettringite, gypse et syngénite) a pu être réalisable grâce aux suivis par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et calorimétrie différentielle à balayage. Par contre, seule une réponse semi-quantitative a pu être obtenue car les analyses sont biaisées par la non-quantification du laitier et des hydrates non cristallisés. L'évolution de la distribution poreuse, lors de l'hydratation du système, a pu servir d'indicateur textural. Cependant, les résultats n'ont pas pu être reliés à de l'observation par microscopie électronique à balayage du fait de l'incapacité à polir correctement les échantillons.

- Croisement avec la modélisation

L'approche par modélisation a montré qu'en la croisant aux techniques expérimentales, elle apportait une lecture et une compréhension complémentaires aux différents phénomènes observés expérimentalement. Les deux modèles utilisés (*Gems* et *cinétique*) se complètent. Le modèle *Gems* informe sur les constantes thermodynamiques et justifie la présence des hydrates et le modèle *cinétique* pousse la compréhension plus loin en s'intéressant aux réactions d'hydratation et aux mécanismes d'hydratation. Néanmoins, le modèle *cinétique* nécessite d'être adapté plus précisément aux systèmes ettringitiques majoritaires en sulfate de calcium et au laitier en travaillant notamment sur ses mécanismes et vitesses de dissolution/précipitation. Le modèle *cinétique* apporte également des éléments de compréhension sur le milieu poreux, avec la prise en compte du degré de saturation et la possibilité des hydrates de précipiter dans les pores.

## Mécanismes d'hydratation

Trois réactions concomitantes ont lieu lors de l'hydratation du système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] en présence ou non d'additifs (chaux et sulfate de potassium). Tout d'abord et quelle que soit la cure imposée au système, le liant ettringitique s'hydrate. Ensuite, les réactions d'hydratation du laitier et du sulfate de calcium se produisent, uniquement si la dessiccation est évitée. Nonobstant, il n'a pas été possible de déterminer la vitesse et donc l'ordre d'apparition de ces réactions.

En s'intéressant plus finement aux réactions d'hydratation, il semblerait que ce soit le degré de saturation en eau de la porosité du matériau qui contrôle l'évolution des



performances mécaniques. C'est ce que semble révéler l'essai de réhydratation qui démontre que tout le potentiel chimique de réactivité du système et plus précisément du laitier n'a pas été encore révélé en cure sous eau. En effet, le liant ettringitique a réagi complètement au bout de quelques jours, le ciment alumineux est intégralement consommé et le laitier a pu commencer à se solubiliser mais sans précipiter des hydrates. Ainsi, les espèces ioniques solubilisées se retrouvent dans la solution interstitielle (solution présente dans les pores). En conservant les éprouvettes à l'air, la porosité se vide de son eau, le système est désaturé en eau et les réactions d'hydratation (dissolution et précipitation) sont arrêtées. En plongeant les éprouvettes sous eau, l'eau est adsorbée et permet au laitier de se dissoudre et de précipiter de façon plus importante que lorsque les éprouvettes sont conservées sous eau dès le démoulage. Vider la solution interstitielle de son eau chargée en espèces ioniques et la remplacer par de l'eau pure entraîneraient une solubilisation plus importante et plus rapide du laitier ce qui semble permettre aux réactions de redémarrer. Cette hypothèse reste à être confirmée.

### **Perspectives**

Plusieurs perspectives s'ouvrent à ces travaux pour évaluer la réaction du laitier.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'aluminium et/ou du silicium devrait permettre de qualifier et quantifier la réaction du laitier.

La microscopie à balayage couplée à la cartographie élémentaire pourrait donner des informations sur la consommation du laitier et la morphologie des hydrates formés.

La quantification des ions présents dans la solution interstitielle des pores devraient également apporter des éléments de compréhension aux mécanismes d'hydratation et notamment lors de la réhydratation des éprouvettes. L'analyse des ions est également indispensable pour caler au mieux le modèle *cinétique* et ainsi avoir une lecture plus précise des phénomènes de dissolution-précipitation dans les temps courts. Cette quantification peut être réalisée par spectrométrie d'émissions atomique par torche à plasma (ICP) après le pressage des éprouvettes pour extraire la solution de pores.

Le modèle cinétique mériterait également d'être approfondi afin de prendre en considération les transferts hydriques afin d'avoir une lecture de l'impact de la cure sur le milieu poreux.

### Référence bibliographique

#### **[1]**

LAMBERET S., Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate, Thèse EPFL (2005)

# Annexes

Annexe 1 : Caractérisations physico-chimiques du ciment alumineux  $C_{12}A_7$  (Kerneos), du sulfate de calcium anhydre CASUFILL A5 (Allemagne) et du laitier de haut fourneau moulu (Ecocem)

Annexe 2 : Protocole de fabrication des mortiers et des pâtes pures et suivi des performances mécaniques

Annexe 3 : Suivi des variations dimensionnelles dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en sulfate de calcium

Annexe 4 : Techniques expérimentales

Annexe 5 : Détermination du rayon du ménisque et positionnement des rayons de cristallisation des hydrates (ettringite, gypse et C-S-H) pour le système 15 % Ciment Alumineux – 50 % Sulfate de Calcium – 35 % Laitier suivant les différents modes de conservation

Annexe 6 : Caractérisation du système 15 % Ciment Alumineux – 50 % Sulfate de Calcium – 35 % Laitier conservé en endogène

Annexe 7 : Base de données Gems, CEMDATA14

## Annexe 1

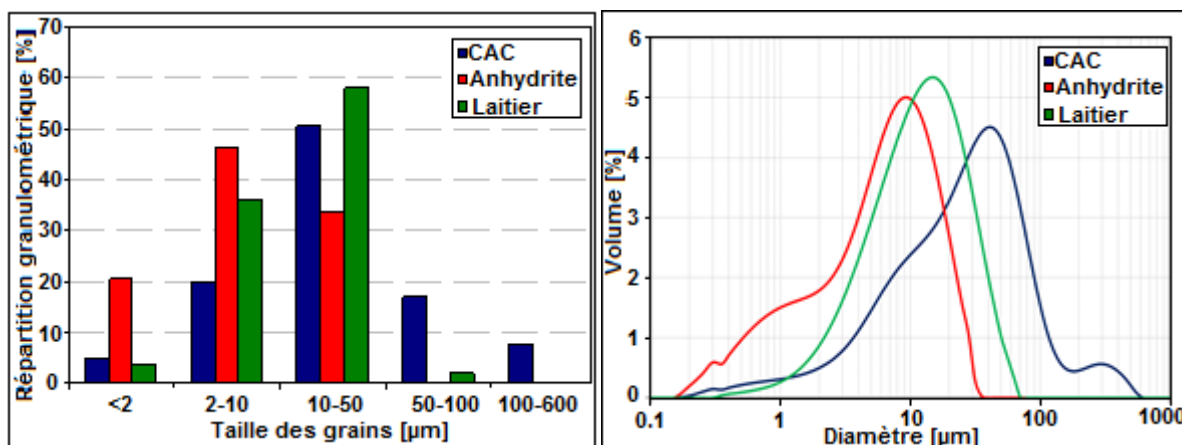
### Caractérisations physico-chimiques du ciment alumineux C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (Kerneos), du sulfate de calcium anhydre CASUFILL A5 (Allemagne) et du laitier de haut fourneau moulu (Ecocem)

#### Caractéristiques physiques

Le Tableau 26 résume les paramètres physiques des matières premières utilisées dans l'étude avec la présentation des surfaces spécifiques et la répartition granulométrique. La Figure 150 présente la répartition granulométrique et les analyses granulométriques des matières premières.

*Tableau 26 : Caractéristiques physiques des matières premières*

| Paramètres                           |                             | CAC   | Anhydrite | Laitier |
|--------------------------------------|-----------------------------|-------|-----------|---------|
| Masse volumique [g/cm <sup>3</sup> ] |                             | 2.967 | 2.994     | 2.931   |
| Surface spécifique                   | Blaine (cm <sup>2</sup> /g) | 2900  | 7920      | 4500    |
|                                      | BET [m <sup>2</sup> /g]     | 0.7   | 2.9       | 1.6     |
| Distribution granulométrique [μm]    | D <sub>10</sub>             | 4.51  | 0.95      | 3.50    |
|                                      | D <sub>20</sub>             | 8.82  | 1.95      | 5.60    |
|                                      | D <sub>50</sub>             | 28.86 | 6.75      | 12.65   |
|                                      | D <sub>80</sub>             | 64.57 | 13.80     | 24.76   |
|                                      | D <sub>90</sub>             | 95.77 | 18.44     | 33.22   |



*Figure 150 : Répartition granulométrique & Analyse granulométrique des matières premières*

La surface spécifique de l'anhydrite est la plus élevée et le diamètre moyen le plus faible ; la répartition granulométrique indique que l'anhydrite a la plus forte proportion en éléments fins < 2 μm (20 %).

La répartition granulométrique du CAC (Figure 150) est caractérisé par cinq populations : la première, qui est la plus faible, avec 5 % de grains dont le diamètre moyen est inférieur à 2 μm, la deuxième population contient 20 % de grains compris entre 2 μm et 10 μm, la famille de grains la plus importante (50 %) pour le CAC est située entre 10 et 50 μm et est centrée sur 40 μm, les deux dernières populations

comportent des grains dont le diamètre moyen est compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 600  $\mu\text{m}$  (environ 22 % des grains).

La répartition granulométrique de l'anhydrite (Figure 150) se fait selon trois populations : la première population comporte des grains (20 % des grains) d'un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , la deuxième population, la plus importante (46 % des grains) comporte des grains dont le diamètre est compris entre 2  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  et la dernière population contient des grains (33 % des grains) inférieurs à 50  $\mu\text{m}$ .

La répartition granulométrique du laitier (Figure 150) comporte quatre populations. La première, qui représente 4 % des grains, est inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , le deuxième et la troisième population sont les plus importantes, avec respectivement, 36 % et 58 % des grains et sont comprises entre 2  $\mu\text{m}$  – 10  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  – 50  $\mu\text{m}$ , la quatrième population est la plus faible, avec 2 % des grains qui sont inférieurs à 100  $\mu\text{m}$ .

## Caractéristiques chimiques et minéralogiques

Les caractéristiques chimiques et minéralogiques ont été réalisées avec les analyses suivantes : l'analyse chimique par fluorescence X (XRF S4 Pioneer Bruker), l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X (Diffractomètre Bruker D8 advance).

### Analyse chimique

L'analyse chimique des différents matériaux est présentée dans le Tableau 27 où les résultats sont donnés sous forme d'oxydes.

- L'anhydrite contient quelques impuretés comme l'oxyde de silicium (< 0,1 %) et l'oxyde de magnésium (< 0,4 %).
- Les principaux oxydes constituant le laitier sont : l'oxyde de silicium, l'oxyde de calcium et l'oxyde d'aluminium.

Tableau 27 : Analyse chimique des matières premières

| Eléments [%]                   | Anhydrite | Laitier |
|--------------------------------|-----------|---------|
| SiO <sub>2</sub>               | 0,1       | 35,3    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0         | 10,9    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0         | 0,4     |
| CaO                            | 42,6      | 42      |
| MgO                            | 0,4       | 7,5     |
| SO <sub>3</sub>                | 56,6      | 2,3     |
| K <sub>2</sub> O               | 0         | 0,4     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0         | 0,2     |
| TiO <sub>2</sub>               | 0         | 0,5     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0         | 0       |
| MnO                            | 0         | 0,3     |

La composition chimique est un facteur simple et déterminant pour définir l'hydraulicité des laitiers (d'après 7<sup>EME</sup> CONGRES INTERNATIONAL DE LA CHIMIE DES CIMENTS. Volume I – *Rapports principaux – Structure des laitiers et hydratation des ciments de laitier* – Paris, 1980). C'est pourquoi des modules et index chimiques ou encore indices d'activité ont été établis dans le but d'évaluer le caractère hydraulique des laitiers.

Ceux-ci peuvent être divisés en trois groupes :

1. Indices tenant compte des éléments majeur uniquement avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soit au numérateur soit au dénominateur
2. Indices tenant compte des éléments majeurs donnant un rôle acide à l'alumine

### 3. Indices tenant compte des éléments majeurs et certains mineurs.

Le Tableau 28 reprend les valeurs des indices de basicité, les plus utilisés, calculées à partir de la composition du laitier Ecocem.

Tableau 28 : Indices de basicité du laitier Ecocem

| Indice de basicité                | Laitier Ecocem |
|-----------------------------------|----------------|
| C/S                               | 1.19           |
| (C+M+A)/S                         | 1.71           |
| (C+M+1/3A)/(S+2/3A)               | 1.25           |
| A/S                               | 0.31           |
| i de Vicat : (A+S)/C              | 1.10           |
| C de Langavant : $20+C+A+1/2M-2S$ | 6.03           |
| (C+M)/S                           | 1.40           |
| A/(A+M)                           | 0.59           |
| C/(A+S)                           | 0.91           |
| C/A                               | 3.85           |
| A/(A+S)                           | 0.24           |

Les indices de basicité (C/S) et ((C+M+A)/S) définissent le caractère basique ou acide des laitiers selon que ces rapports soient, respectivement, supérieurs ou inférieurs à l'unité. Les indices C/S et ((C+M+A)/S), de valeurs 1.19 et 1.71, caractérisent le laitier comme étant un laitier basique.

#### Analyse minéralogique

La phase minéralogique principale du CAC est la mayénite dont la teneur est de 57 % (Tableau 29 & Figure 151).

L'analyse minéralogique de l'anhydrite indique que la phase minéralogique principale est l'anhydrite dont la teneur est de 98 %. L'autre phase minéralogique identifiée est le gypse (1,5 %) (Tableau 29 & Figure 151).

Le laitier est quant à lui noté  $C_7S_{5,5}A$  suivant la répartition courant des trois principaux oxydes qui le compose et son diffractogramme présenté sur la Figure 151 montre la présence du halo vitreux. Les phases cristallines telles que la merwinite et l'akermanite – melilite ne sont pas visibles.

Tableau 29 : Principales phases minéralogiques des matières premières

|                                       | CAC   | Anhydrite                           | Laitier       |
|---------------------------------------|---|-------------------------------------|---------------|
| Principales phases minéralogiques (%) | $C_{12}A_7 = 57$<br>CA<br>$C_3A$<br>$C_4AF$<br>$C_2S$ | C\$ = 98<br>C\$H <sub>2</sub> = 1,5 | $C_7S_{5,5}A$ |

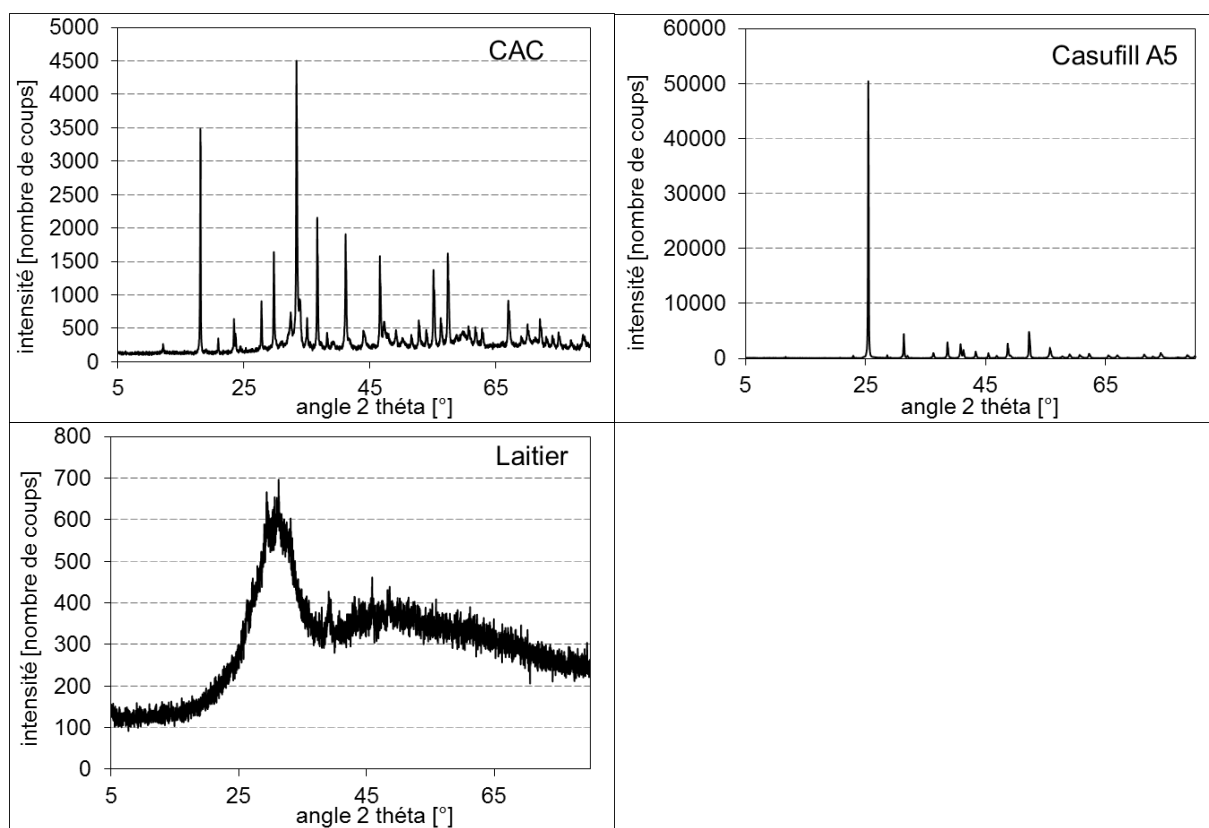


Figure 151: Diffractogrammes du ciment alumineux, du sulfate de calcium et du laitier

## Annexe 2

### Protocole de fabrication des mortiers et des pâtes pures et suivi des performances mécaniques

#### Mortier

Le protocole expérimental mis en place pour la fabrication de mortier et la mesure des performances mécaniques est le suivant.

Le mortier est constitué de 1350 g de sable normalisé, de 450 g de liant et de 225 g d'eau (le rapport e/l est égal à 0,5). Tous les matériaux utilisés (sable, liant et eau) sont stockés à 20°C.

La réalisation du mortier s'effectue suivant le protocole présenté sur le schéma de la Figure 152. Le malaxage débute après avoir versé le sable puis le liant dans la cuve du malaxeur de type « Perrier ».

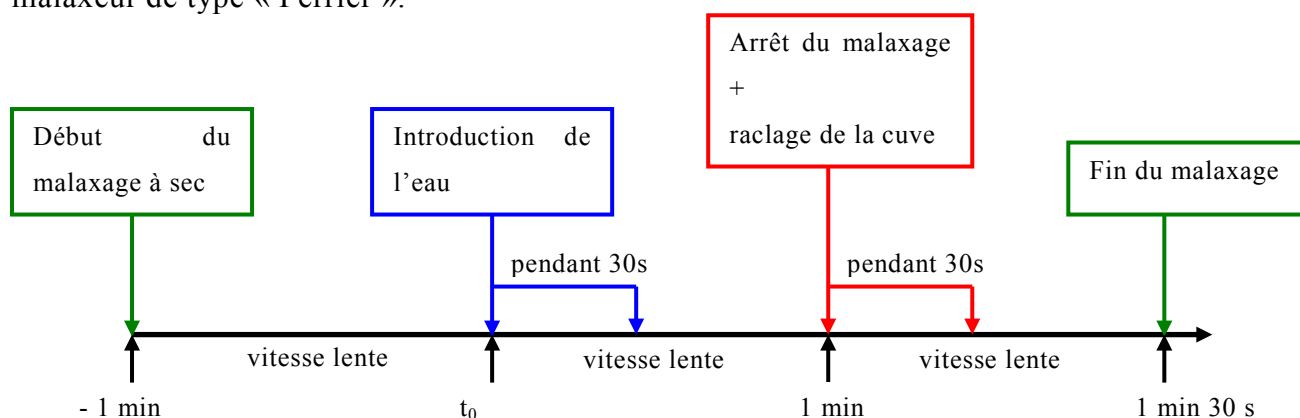


Figure 152 : Protocole de réalisation d'un mortier

A la fin du malaxage, le mortier frais est versé dans les moules en une fois puis mis en place à la table à chocs à raison de 60 coups en une minute.

Les éprouvettes 4\*4\*16 sont conservées dans une salle climatisée à 20°C, dans les moules recouverts d'un film plastique afin d'éviter le départ d'eau jusqu'au démoulage. Les performances mécaniques sont mesurées au démoulage à 5 heures, à 24 heures, 7 jours et 28 jours. Pour la conservation sous eau, les éprouvettes sont sorties de l'eau 1 jour avant l'essai. A chaque échéance, l'essai doit être effectué dans les limites de temps indiquées dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Limite de temps pour réaliser les essais à échéance

| Echéance  | 5 heures | 24 heures | 3 jours  | 7 jours | 28 jours |
|-----------|----------|-----------|----------|---------|----------|
| Précision | ± 5 min  | ± 15 min  | ± 45 min | ± 2 h   | ± 8h     |

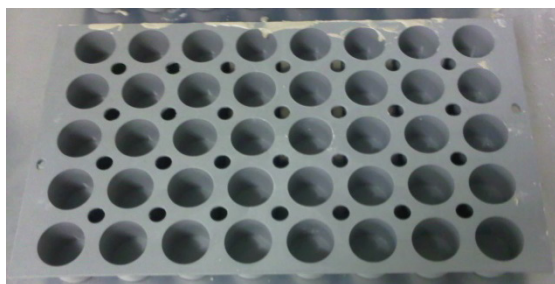
La résistance en traction par flexion est déterminée, avec une précision de 0,5 % dans les limites de calibration s'étalant de 0,1 à 10KN, sur une presse de type 3R asservie en effort (0,05KN/s).

La résistance en compression est déterminée, avec une précision de 0,5 % pour une gamme de mesure comprise entre 2 et 300KN, sur une presse de type 3R asservie en effort (2,4KN/s) sur les deux moitiés d'éprouvettes issues de l'essai de flexion.

## Pâte pure

La pâte pure est fabriquée en mélangeant les matières sèches homogénéisées (uniquement le liant, c'est-à-dire, sans le sable) et l'eau déminéralisée pendant 2 minutes au malaxeur de type « Perrier ». A la fin du malaxage, la pâte est coulée dans le moule à pâte pure (moule en élastomère) et subit 25 coups à la table ASTM pour s'affranchir de la présence de bulles d'air dans le matériau. Un film plastique recouvre le moule en fin de mise en place pour éviter la dessiccation. La taille des micro-éprouvettes ainsi fabriquées est 26 mm de diamètre et 26 mm de hauteur.

moule servant à la fabrication des  
micro-éprouvettes de pâte pure



moule rempli



La résistance en compression est déterminée, avec une précision de 0,5 % pour une gamme de mesure comprise entre 2 et 300KN, sur une presse de type 3R asservie en effort (2,4KN/s) sur la micro-éprouvette.



### Annexe 3

## Suivi des variations dimensionnelles dans le système ternaire [Ciment Alumineux – Sulfate de Calcium – Laitier] majoritaire en sulfate de calcium

Les mesures de variations dimensionnelles sont réalisées sur éprouvettes de mortier. Elles consistent à évaluer, à l'aide d'un rétractomètre normalisé de précision égale à  $\pm 200 \mu\text{m/m}$ , les variations de la longueur d'une éprouvette. Pour cela, il suffit de comparer la longueur de l'éprouvette  $l_x$  à un temps donné en fonction de la longueur  $l_0$  mesurée au démoulage de l'éprouvette. L'expression finale de la variation dimensionnelle, à l'échéance  $x$ , est donnée (en mm/m) par la formule suivante :

$V_{dim} = (l_x - l_0)/0,16$  avec 0,16 la taille du prisme

L'objectif de la mesure des variations dimensionnelle est d'étudier la stabilité des éprouvettes en fonction du temps et du mode de conservation. Les liants étudiés étant majoritaires en sulfate de calcium, un gonflement des éprouvettes peut apparaître et pénaliser les performances mécaniques et la durabilité du matériau ainsi formulé.

Le retrait et le gonflement des éprouvettes de mortier sont mesurés, à l'aide d'un rétractomètre, suivant la cure, c'est-à-dire, en conservation à l'air ou sous eau. Les variations dimensionnelles obtenues sont présentées sur la Figure 153 (a) pour la conservation à l'air et la Figure 153 (b) pour la cure sous eau.

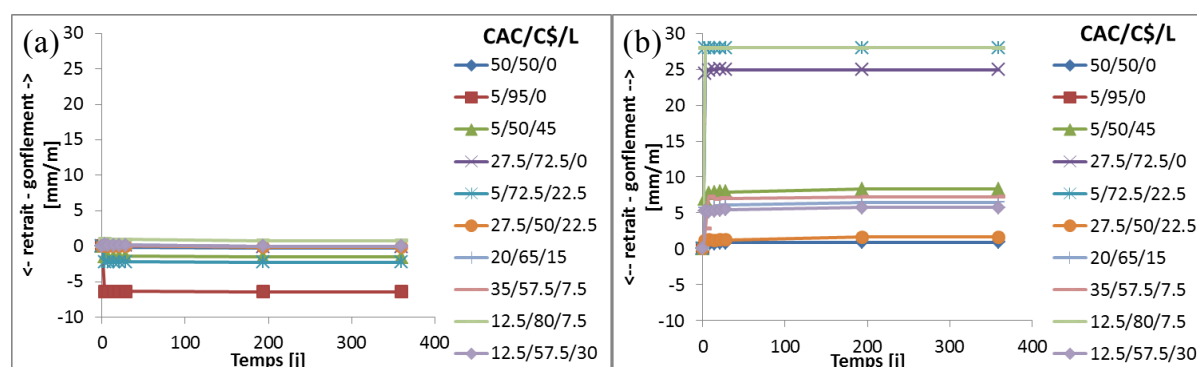


Figure 153 : Mesures de retrait - gonflement pour une cure à l'air (a) et sous eau (b)

**En condition de séchage,** le gonflement et le retrait sont limités et compris entre -2,3 mm/m et 0,7 mm/m. Seul le système ne contenant que du ciment alumineux (5%) et du sulfate de calcium (95%) se démarque avec un retrait plus important que les autres systèmes. En s'intéressant aux systèmes ne contenant que 5% de ciment alumineux, il existe une relation entre le dosage en sulfate de calcium (ou le laitier) et le retrait (Figure 154 (a)). Plus la quantité de sulfate de calcium est importante (ou plus la quantité de laitier est faible), plus le retrait est important. Le laitier est inerte chimiquement en cure à l'air mais doit contribuer à l'arrangement granulaire du mortier.

**En cure sous eau,** le système (5% ciment alumineux – 95% d'anhydrite) se décompose dès la mise sous eau et quatre systèmes gonflent jusqu'à provoquer de la fissuration. Par contre, il n'existe pas une valeur de gonflement limite entraînant la fissuration. En effet, comme cela est présenté sur la Figure 154 (b), le système contenant

5 % de ciment alumineux ne fissure pas mais son gonflement est plus important que le système contenant 35 % de ciment alumineux et qui lui fissure.

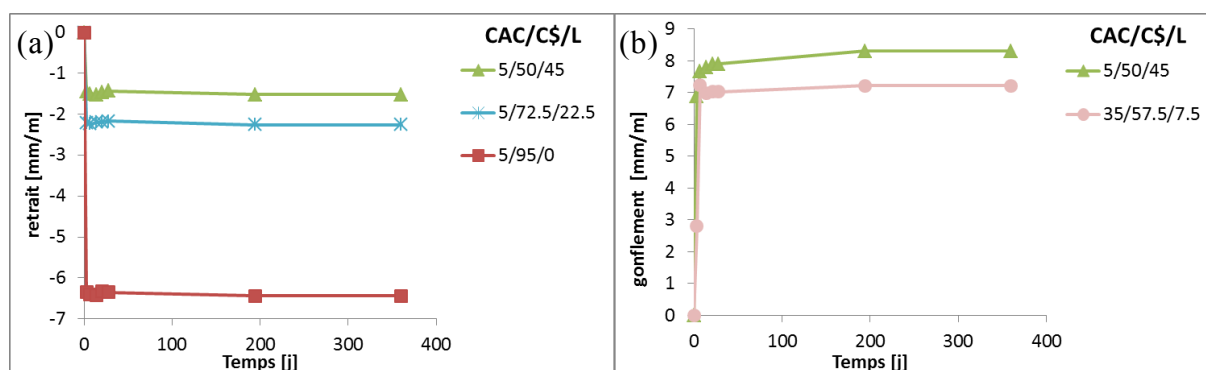


Figure 154 : Suivi du retrait à l'air (a) & Suivi du gonflement sous eau (b)

En conclusion, en conservation à l'air, les variations dimensionnelles (retrait ou gonflement sont limitées). Sous eau, c'est l'apport, en quantité non négligeable, de laitier qui permet d'éviter la fissuration.

En cure sous eau, il semblerait que lors de sa réaction, le laitier consomme les sulfates de calcium en excès dans le système ternaire majoritaire en sulfate de calcium et permet alors la formulation de liants très minoritaire en ciment alumineux.

## Annexe 4

### Techniques expérimentales

**Le protocole d'arrêt d'hydratation** utilisé dans ces travaux a été repris des travaux de Peysson [1].

Le protocole mis en place est le suivant :

- Broyer grossièrement l'échantillon à l'aide d'un marteau
- Plonger les morceaux dans l'acétone
- Les conserver dans l'acétone pendant 48 heures
- Filtrer la solution sur Buchner afin d'extraire l'acétone excédentaire
- Placer les morceaux de l'échantillon dans un dessiccateur pendant 48 heures pour éviter leur carbonatation

Après ces 48 heures, les morceaux sont broyés jusqu'à un diamètre inférieur à 100  $\mu\text{m}$  et analysés avec différentes techniques.

Afin d'évaluer la fiabilité de l'arrêt d'hydratation, dans ces travaux de thèse, différents types d'arrêt d'hydratation ont été évalués. Il s'agit du stoppage de l'hydratation par acétone, acétone-éther, isopropanol, étuvage (à 40°C) et lyophilisation. Quelle que soit la technique utilisée, les caractérisations faites sur les échantillons sont identiques.

**La diffraction des rayons X** est utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans un réseau en se basant sur la répartition des atomes (Tableau 31). Les valeurs des principaux angles de diffraction sont tirées des fiches ICDD/JCPDS des matériaux. L'appareil utilisé est un Diffractomètre Bruker D8 Advance avec détecteur LynxEye, la longueur d'onde employée est la raie  $K\alpha = 1,54\text{\AA}$  et la gamme analysée s'étend de  $2\theta = 5^\circ$  à  $80^\circ$  avec un angle de  $0,0197^\circ$  et un pas de mesure de 0,23 seconde.

*Tableau 31 : Principales raies observables dans notre système (raie à 100 en gras)*

| Phase                               | Angle $2\theta$ des pics principaux ( $^\circ$ )   | n°fiche jcpds |
|-------------------------------------|--|---------------|
| Mayenite $C_{12}A_7$                | 18.127, 29.777, <b>33.408</b> , 36.697, 41.207   | 00-009-0413   |
| Anhydrite $C\bar{S}$                | <b>25.437</b> , 31.368, 38.641, 40.816   | 00-037-1496   |
| Laitier $C_7S_{5.5}A$               | Halo vitreux entre <b>22 et 38</b>   |               |
| Ettringite $C_3A.C\bar{S}.H_{32}$   | <b>9.091</b> , 15.784, 22.944, 25.614, 27.507, 32.268, 35.023, 40.875  | 00-041-1451   |
| Hydrotalcite $M_6A.C.H_{12}$        | <b>11.649</b> , 23.420, 34.885, 46.922   | 01-089-0460   |
| Gypse $C\bar{S}H_2$                 | 11.619, 20.737, 29.063, <b>31.127</b> , 32.078, 33.357, 35.951, 43.627   | 00-021-0816   |
| Syngénite $K\bar{S}.C\bar{S}.H$     | 9.312, 15.506, 19.179, 26.611, <b>31.306</b> , 31.624, 32.643  | 00-028-0739   |
| Carbonate de calcium $C\bar{C}$     | 23.108, <b>29.179</b> , 36.056, 39.378, 43.212, 46.847, 48.196   | 01-086-2341   |
| Silicate de calcium hydraté $C-S-H$ | 25.967, 29.144, 29.929, 30.957, 31.254, <b>31.660</b> , 31.779, 32.696, 32.986, 34.038, 35.056, 35.147, 39.389, 39.557, 40.262, 45.216, 53.373 ou halo vitreux | 01-072-1907   |
| Gibbsite $AH_3$                     | <b>18.338</b> , 22.002, 22.687, 39.467, 41.868 ou halo vitreux   | 01-076-1782   |

**La spectroscopie infrarouge** permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption (Tableau 32) [2 – 7]. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique entre deux atomes, et si une liaison chimique est caractéristique d'un constituant, elle peut être considérée comme un traceur de celui-ci.

Tableau 32 : Bandes d'absorption infrarouge des phases observables dans notre système

| Phase                | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )   |
|----------------------|---|
| Laitier              | 417, 519 Ca-O<br>432, 593 Mg-O<br>452 O-Si-O ou Si-O<br>510 O-Si-O<br>607, 674 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>670 Si-O-Al<br>700 Si-O-Si(Al) ou Si-O-Al<br>960 Si(Al)-O : bande large              |
| Carbonate de calcium | 692, 712, 875, 1420, 1460, 1795 C-O   |
| Hydrotalcite         | 1420 – 1475 (doublet)   |
| Anhydrite            | 594 – 614 – 674 (triplet) SO <sub>4</sub><br>1122 – 1155 (doublet) SO <sub>4</sub>  |
| Gypse                | 460, 602, 668 SO <sub>4</sub><br>720 OH libre<br>1004 SO <sub>4</sub><br>1116, 1135 SO <sub>4</sub><br>1621 – 1684 (doublet) H <sub>2</sub> O<br>3404 H <sub>2</sub> O<br>3545, 3493 H <sub>2</sub> O |
| Syngénite            | 435 SO <sub>4</sub><br>595<br>640, 650 SO <sub>4</sub><br>745 OH libre<br>990, 1110, 1135, 1185 SO <sub>4</sub><br>1610 OH-bend<br>3300, 3390 OH<br>3600 H-bend et OH-stretch                         |
| Ettringite           | 412, 420 SO <sub>4</sub><br>550 AlO <sub>6</sub><br>607, 620 SO <sub>4</sub><br>855, 875 Al-OH<br>1120 SO <sub>4</sub><br>1640 – 1675 H <sub>2</sub> O<br>3420 H <sub>2</sub> O                       |
| C-S-H                | 970 SO <sub>4</sub><br>1417, 1484, 1630 H <sub>2</sub> O<br>3450 H <sub>2</sub> O   |
| Gibbsite             | 449, 500, 515, 557, 580, 665, 745,<br>797, 912, 937, 965, 1017 – 1023,<br>3380, 3465, 3527, 3620  |

### Mode en transmission

La spectrométrie infrarouge est réalisée sur un spectromètre Perkin Elmer Spectrum One. L'échantillon à analyser est cobroyé avec du bromure de potassium (KBr) puis pastillé par pressage à 100 kN.

Les proportions suivantes sont utilisées :

- 5 mg du matériau à analyser
- 300 mg de bromure de potassium
- Prélèvement de 30 mg de ce mélange pour réaliser la pastille

Le bromure de potassium joue le rôle de support pour le matériau testé : il est transparent sur la gamme des nombres d'onde (4000 à 450  $\text{cm}^{-1}$ ).

La pastille est placée sur le parcours du faisceau infrarouge. Après avoir traversé l'échantillon, le faisceau est analysé, le rapport entre l'intensité incidente et l'intensité transmise est calculée. A chaque nombre d'onde correspond un taux d'absorption, l'ensemble des taux forme le spectre.

### Mode en absorbance

La spectrométrie infrarouge, en mode ATR, est réalisée sur un spectromètre ThermoScientific Nicolet IS50 FT-IR. Ce mode de mesure ne nécessite pas de préparation particulière. En effet, la poudre ou le morceau, est simplement déposé sur le diamant et les acquisitions sont réalisées entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

**L'analyse thermogravimétrique** donne une information sur l'évolution de la masse en fonction de la température. Les pertes de masse sont associées à la déshydratation, la déshydroxylation, la décarbonatation...

**La calorimétrie différentielle à balayage** mesure les différentes des échanges de chaleur entre un échantillon et une référence. Elle permet de déterminer les transitions de phases (par exemple, température de transition vitreuse, de fusion, de cristallisation). Ces deux techniques complémentaires sont utilisées pour qualifier les hydrates formés et quantifier l'eau liée des hydrates et sont réalisées à l'aide de l'analyseur thermique simultané NETZSCH STA 449 F3 Jupiter qui permet la mesure des variations de masse et des effets thermiques entre -150°C et 2400°C. Dans notre cas, les mesures sont réalisées sur 50 mg de matière +/- 1% et sous atmosphère inerte entre 30°C et 1100°C avec une rampe de montée en température de 10°C/minute.

Les principales réactions endothermiques et exothermiques correspondent à des [8 – 10] :

- Réactions de déshydratation :
  - 100°C : eau « gélifiée » (perte d'eau absorbée à la surface des grains)
  - 100 – 130°C : C-S-H, aluminat de calcium hydraté ( $\text{C}_x\text{A}_y\text{H}_z$ )
  - 125 – 140°C : ettringite
  - 150 – 180°C : hémihydrate de calcium ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )
  - 150 – 170°C : gypse
  - 170 – 195°C : aluminat de calcium hydraté ( $\text{C}_x\text{A}_y\text{H}_z$ )
  - 220 – 230°C :  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$
  - 280 – 310°C :  $\text{AH}_3$
  - 300 – 360°C : aluminat de calcium hydraté ( $\text{C}_x\text{A}_y\text{H}_z$ )
  - 350 – 450°C : syngénite
  - 640 – 830°C : C-S-H (déshydratation secondaire)

- Réactions de déshydroxylation :
  - 450 – 550°C : décomposition de la portlandite
- Cristallisation :
  - 800 – 920°C : dévitrification – cristallisation du laitier

Le principe de la **porosimétrie par intrusion de mercure** se base sur le fait que le mercure est un liquide non mouillant. Pour le faire pénétrer dans un capillaire, il faut donc lui appliquer une pression. A chaque pression appliquée correspond un diamètre pénétré selon les lois physiques matérialisées par l'équation de Washburn :

$$d.P = -4\gamma \cos\theta$$

avec :

d : diamètre d'accès, hypothèse d'un pore cylindrique, exprimé en  $\mu\text{m}$

P : pression d'intrusion du mercure imposée par la table de montée en pression, exprimée en Psi (14,5 Psi = 760  $\mu\text{mHg}$  = 101 kPa)

$\gamma$  : force ou tension interfaciale (adhérence entre le mercure et la matière où il est en contact), pris égal à 484 dynes/cm (1 dyn = 10<sup>-5</sup> N)

$\theta$  : angle entre la goutte de mercure et la surface de l'échantillon, soit 130°

Les porosités sont obtenues à l'aide d'un porosimètre à mercure Micrometrics AutoPore III permettant d'atteindre 60000 Psi et donc d'accéder à des tailles de pores de 0,003  $\mu\text{m}$ . La décharge (pour revenir à la pression atmosphérique) est effectuée en respectant la même table de pression que celle utilisée pour la montée. Une courbe d'hystérésis est ainsi obtenue. Elle renseigne sur la nature de la porosité : tortuosité, interconnexion des capillaires ... L'essai permet aussi de déterminer la porosité (porosité ouverte) qui est le rapport du volume des vides accessibles par le mercure sur le volume de l'échantillon. L'ordre de grandeur des erreurs expérimentales est de 5%.

Les essais sont réalisés sur morceaux et les résultats obtenus donnent une indication sur l'hydratation du liant avec notamment une information sur la distribution poreuse, la porosité globale du matériau et sur la connexion des pores.

## Références bibliographiques

[1]

PEYSSON S., Contribution à l'étude de la stabilisation de déchets par du ciment sulfo-alumineux, Thèse Insa de Lyon, (2005)

[2]

FARCAS F., TOUZE P., La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments, Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, Vol 230 (2001) pp 77-88

[3]

MOZGAWA W., DÉJÀ J., Spectroscopic studies of alkaline activated slag geopolymers, Journal of molecular structure, Vols 924-926 (2009) pp 434-441

[4]

ALLAHVERDI A., SHAVERDI B., NAJAFI KANI E., Influence of sodium oxide on properties of fresh and hardened paste of alkali-activated blast-furnace slag, International journal of engineering, Vol 8 issue 4 (2010) pp 304-314

[5]

SOWMYA T., SANKARANARAYANAN S. R., Spectroscopic analysis of slags, preliminary observations, VII international conference on molten slags fluxes and salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy (2004)

[6]

KLOPROGGE J.T., SCHUILING R.D., DING Z., HICKEY L., WHARTON D., FROST R. L., Vibrational spectroscopic study of syngenite formed during the treatment of liquid manure with sulfuric acid, Vibrational spectroscopy, Vol 28 (2002) pp 209-221

[7]

FERNANDEZ L., ALONSO C., HIDALGO A., ANDRADE C., The role of magnesium during the hydration of C<sub>3</sub>S and C-S-H formation. Scanning electron microscopy and mid-infrared studies, Advances in cement research, Vol 17 issue 1 (2005) pp 9-21

[8]

KLOPROGGE J.T., DING Z., MARTENS W. N., SCHUILING R. D., DUONG L. V., FROST R. L., Thermal decomposition of syngenite K<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, Thermochimica Acta, Vol 417 (2004) pp 143-155

[9]

RAMACHANDRAN V. S., PAROLI R. M., BEAUDOIN J. J., DELGADO A. H., Handbook of thermal analysis of construction materials, Noyes publications / William Andrew publishing, Norwich, New York, U.S.A. (2002) ISBN : 0-8155-1487-5

[10]

SHA W., PEREIRA B., Differential scanning calorimetry study of hydrated ground blast-furnace slag, Cement and concrete research, Vol 31 issue 2 (2001) pp 327-329

## Annexe 5

### Détermination du rayon du ménisque et positionnement des rayons de cristallisation des hydrates (ettringite, gypse et C-S-H) pour le système 15 % Ciment Alumineux – 50 % Sulfate de Calcium – 35 % Laitier suivant les différents modes de conservation

Les déterminations du rayon du ménisque pour les différents modes de conservation en fonction de l'échéance de temps sont présentées sur la Figure 155.

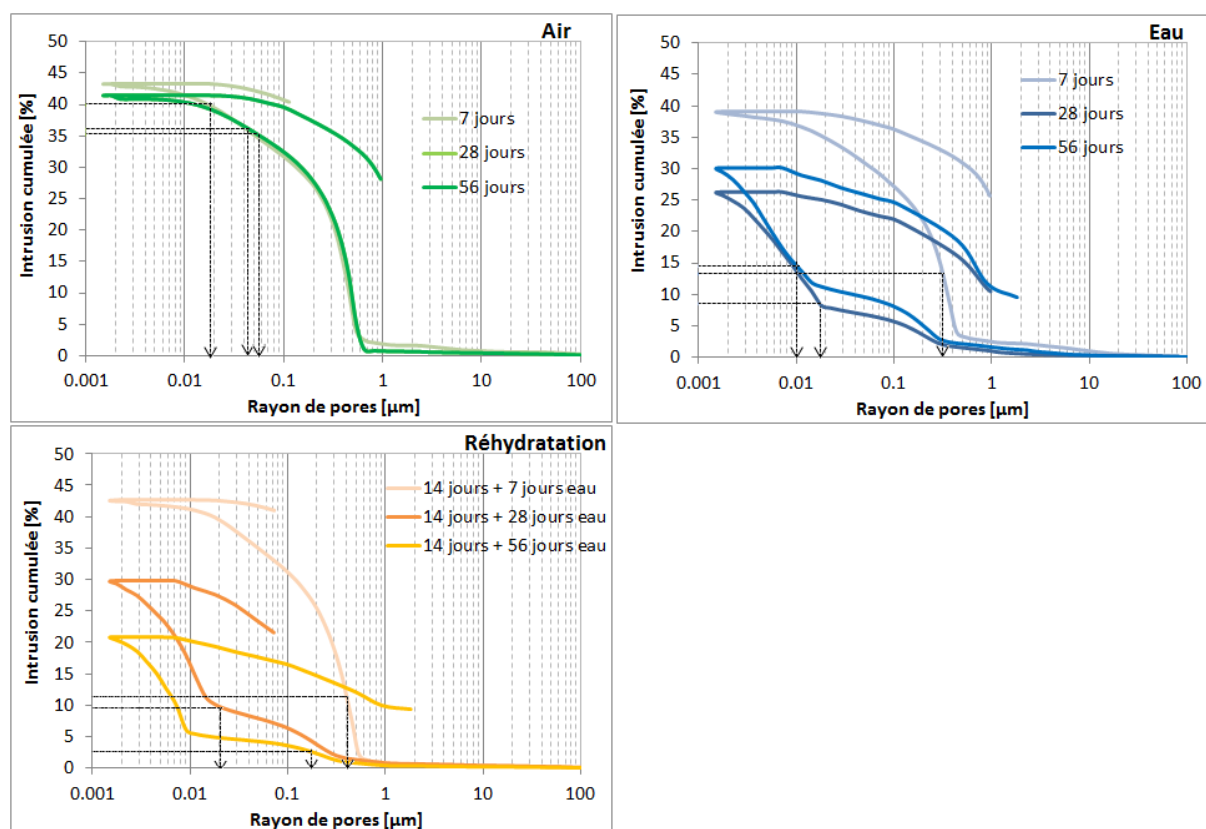


Figure 155 : Détermination graphique du rayon du ménisque

Les positionnements du rayon du ménisque, du rayon de cristallisation du gypse, de l'ettringite et des C-S-H sont présentés sur les figures suivantes.

Avec :

- la Figure 156 pour la conservation à l'air,
- la Figure 157 pour la conservation endogène,
- la Figure 158 pour la conservation sous eau,
- et la Figure 159 pour la conservation en réhydratation.



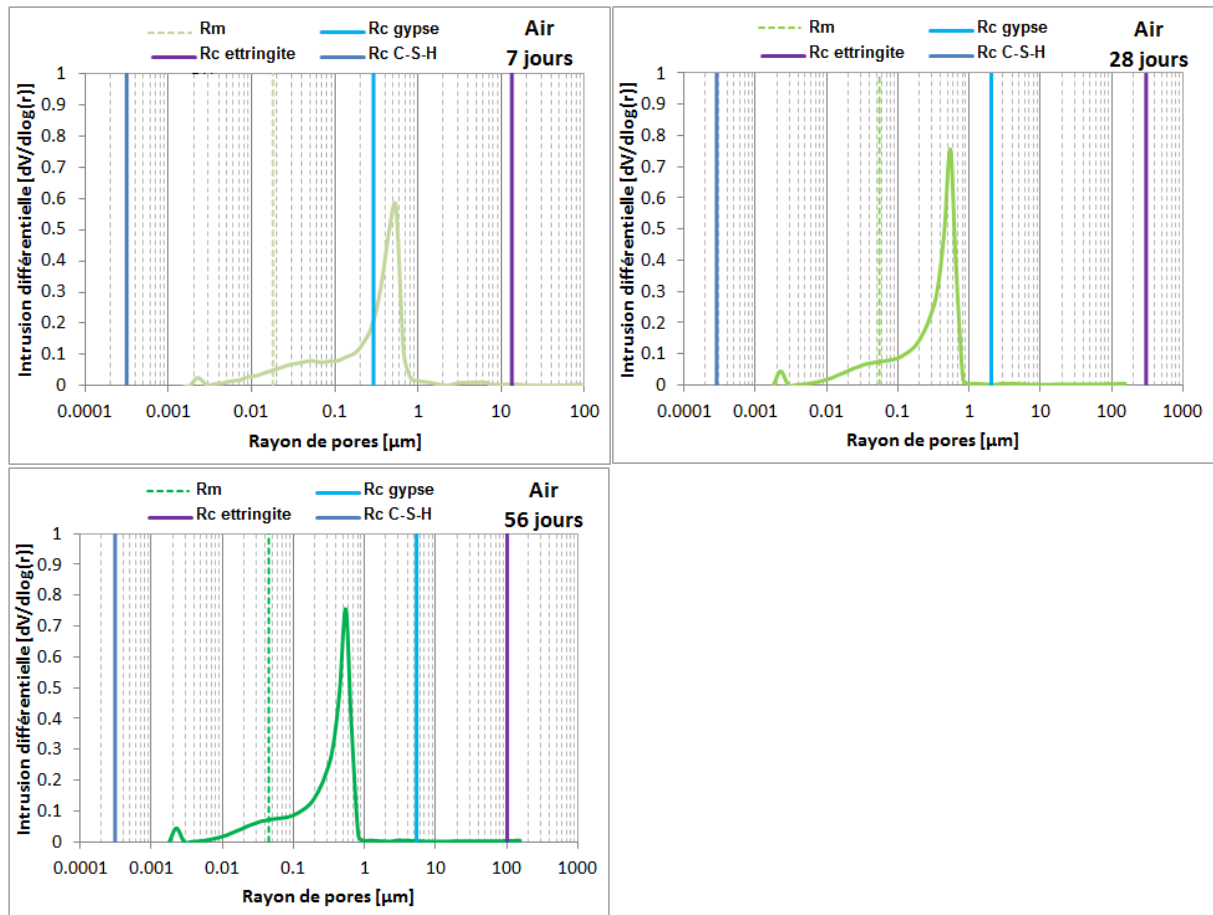


Figure 156 : Positionnement du rayon du ménisque et du rayon de cristallisation de l'ettringite, du gypse et des C-S-H sur les distributions poreuses pour la conservation à l'air

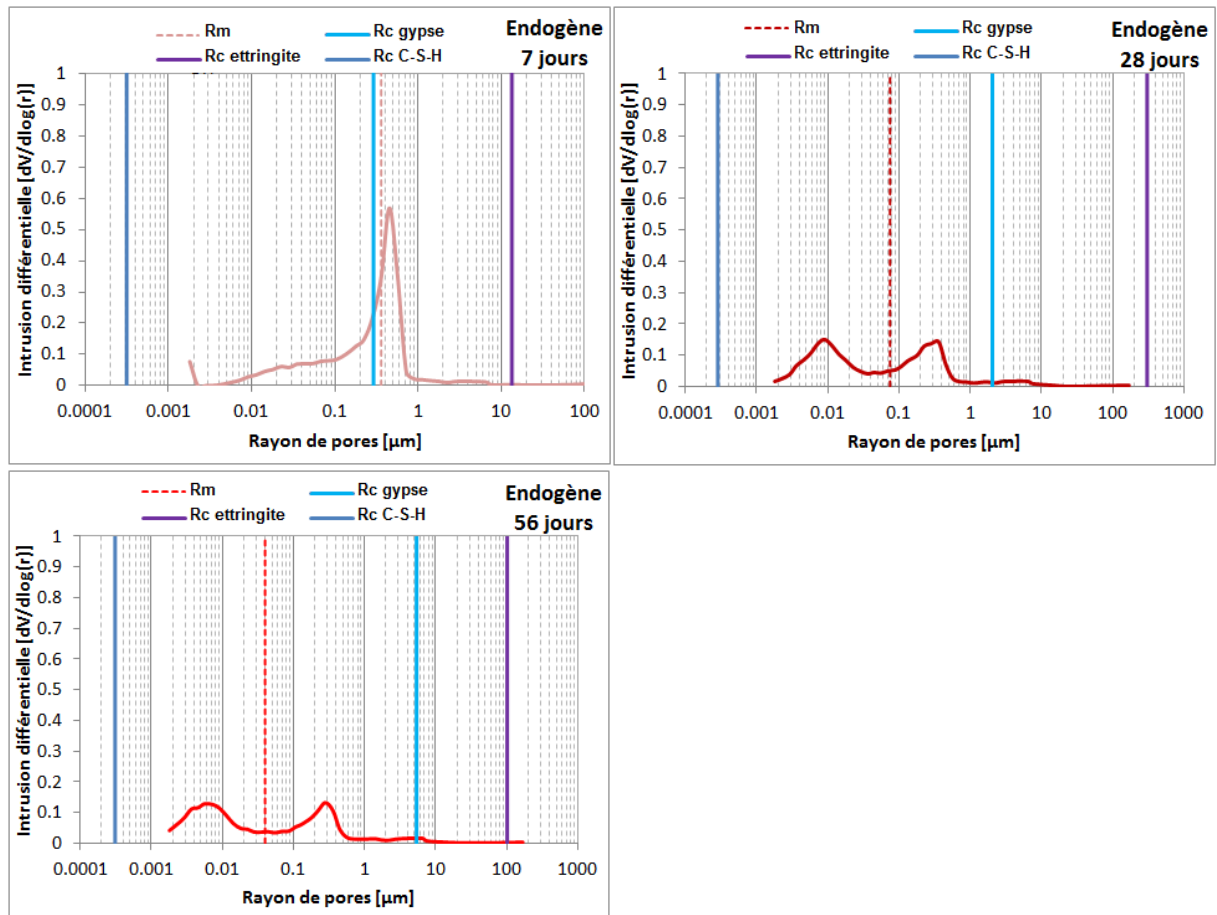


Figure 157 : Positionnement du rayon du ménisque et du rayon de cristallisation de l'ettringite, du gypse et des C-S-H sur les distributions poreuses pour la conservation endogène

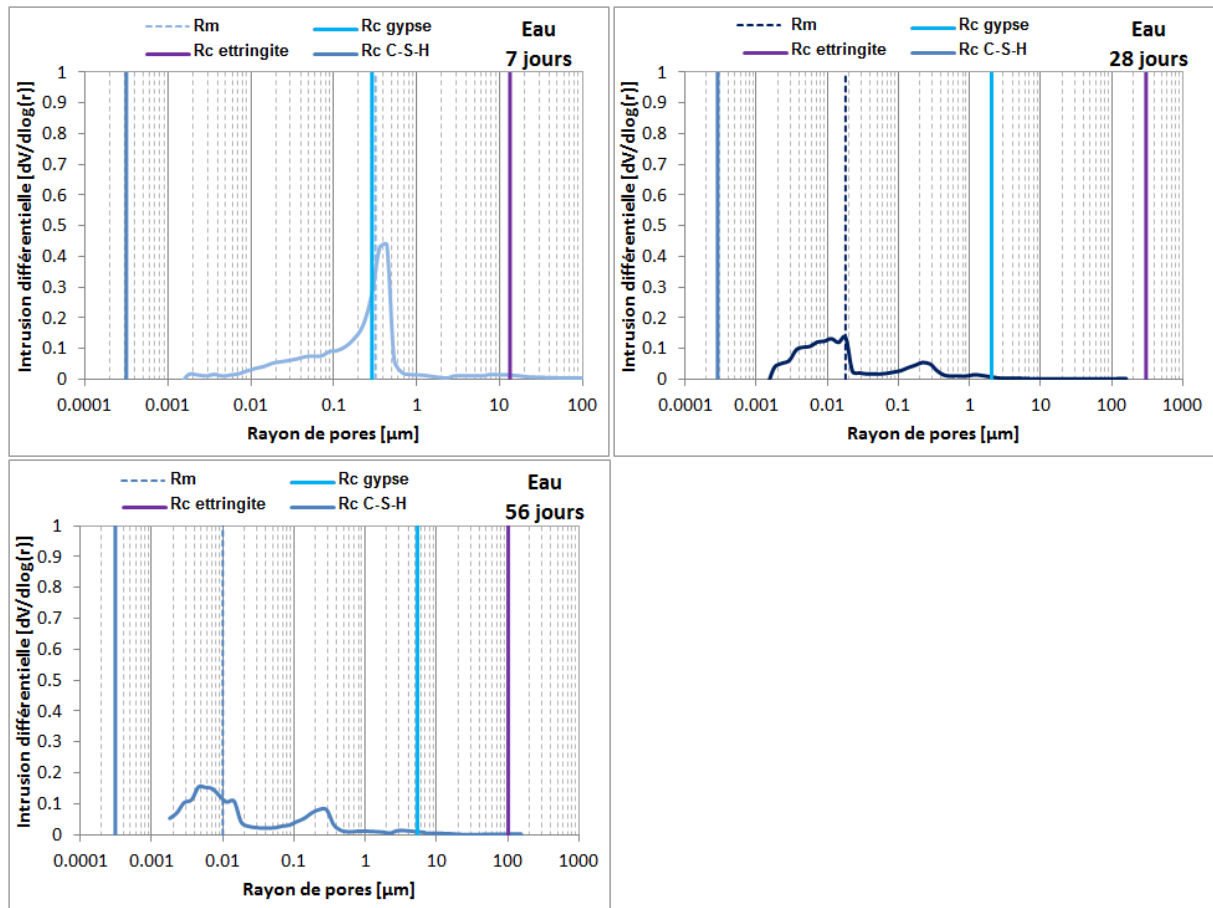


Figure 158 : Positionnement du rayon du ménisque et du rayon de cristallisation de l'ettringite, du gypse et des C-S-H sur les distributions poreuses pour la conservation sous eau

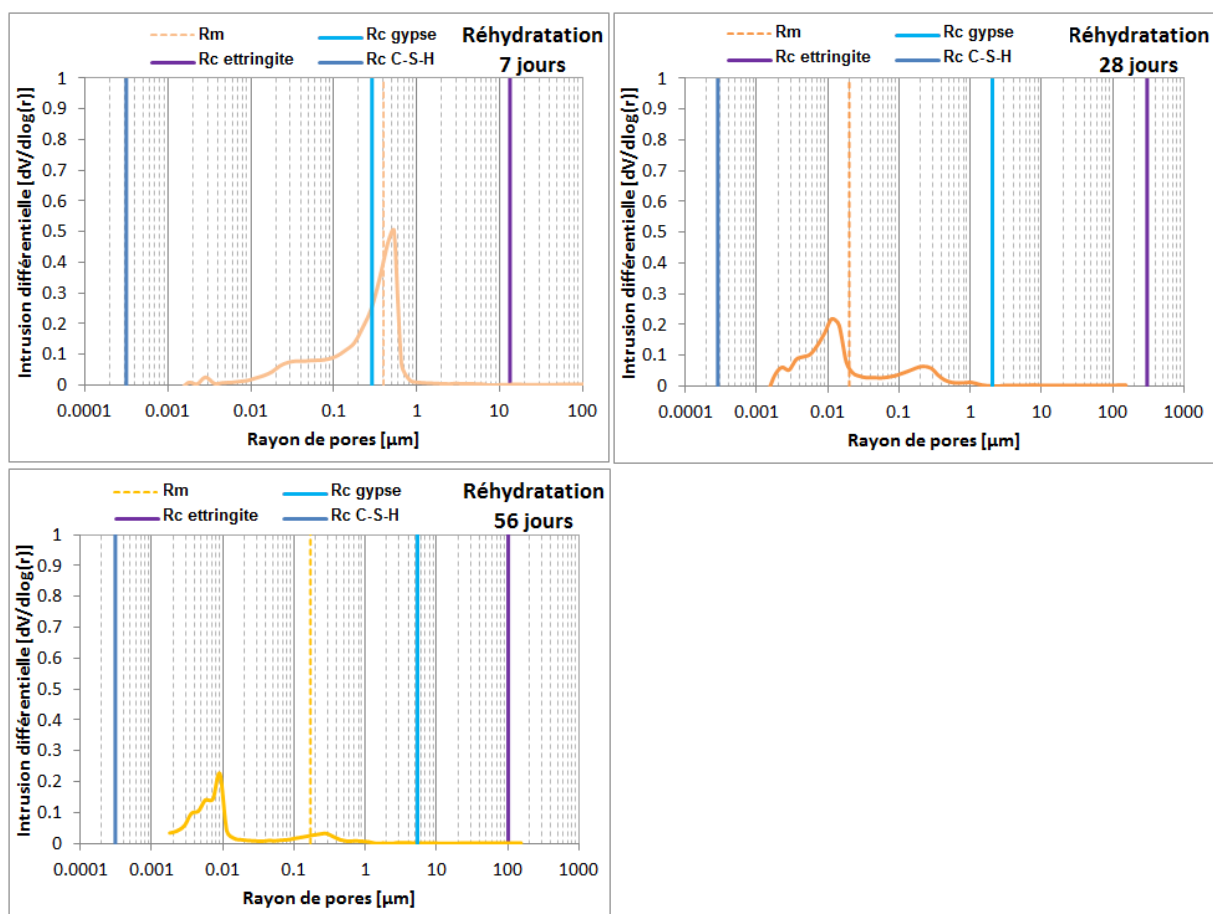


Figure 159 : Positionnement du rayon du ménisque et du rayon de cristallisation de l'ettringite, du gypse et des C-S-H sur les distributions poreuses pour la conservation en réhydratation

## Annexe 6

### Caractérisation du système 15 % Ciment Alumineux – 50 % Sulfate de Calcium – 35 % Laitier conservé en endogène

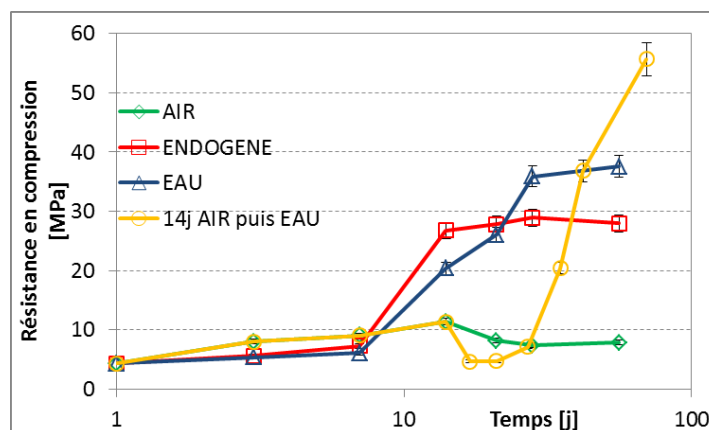


Figure 160 : Evolution des résistances en compression pour les différents modes de conservation (système [CAC - C\$ - L] sans additif)

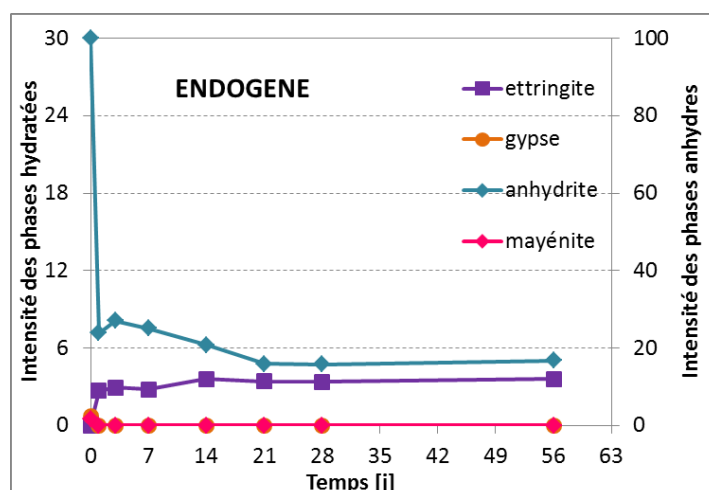


Figure 161 : Semi-quantification des phases anhydres et hydratées pour la cure endogène (système [CAC - C\$ - L] sans additif)

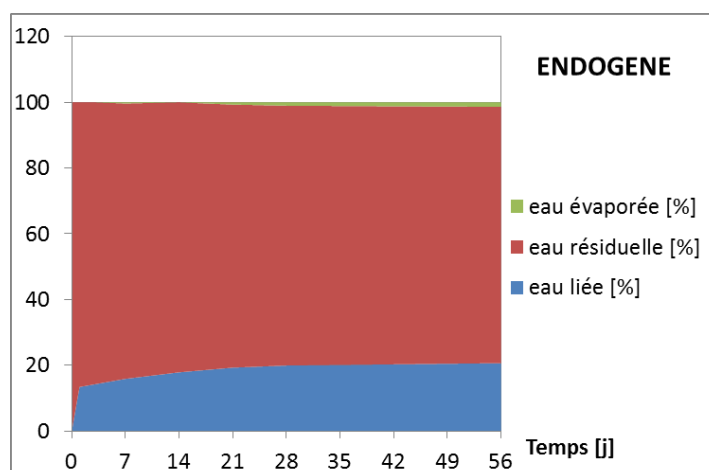


Figure 162 : Bilan hydrique pour la cure endogène (système [CAC - C\$ - L] sans additif)

## Annexe7

### Base de données Gems, CEMDATA14

Cemdata14 data base, to be used with general PSI-Nagra TDB only! [6,7,7a]

Version 14.01: May 2014

Based on the CEMDATA07 data base [1-8]. New data [9-19] are indicated in bold

|   | log $K_{so}$        | $\Delta_f G^\circ$<br>[kJ/mol] | $\Delta_f H^\circ$<br>[kJ/mol] | $S^\circ$<br>[J/K/mol] | $a_0$<br>[J/K/mol] | $a_1$  | $a_2$   | $a_3$ | $V^\circ$<br>[cm <sup>3</sup> /mol] | Ref     |
|---|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------|--------|---------|-------|-------------------------------------|---------|
| (Al-)ettringite <sup>a,b</sup>                                      | -44.9               | -15205.94                      | -17535                         | 1900                   | 1939               | 0.789  |         |       | 707                                 | [1,2]   |
| tricarboaluminate <sup>a</sup>                                      | -46.5               | -14565.64                      | -16792                         | 1858                   | 2042               | 0.559  | -7.78e6 |       | 650                                 | [2,1]   |
| Fe-ettringite <sup>b</sup>  | -44.0               | -14282.36                      | -16600                         | 1937                   | 1922               | 0.855  | 2.02e6  |       | 717                                 | [3,1]   |
| Thaumasite  | -24.75              | -7564.52                       | -8700                          | 897.1                  | 1031               | 0.263  | -3.40e6 |       | 330                                 | [9]     |
| <b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub><sup>o</sup></b>                      | -20.50              | -5008.2                        | -5537.3                        | 422                    | 290                | 0.644  | -3.25e6 |       | 150                                 | [10]    |
| <b>C<sub>3</sub>AS<sub>0.41</sub>H<sub>5.19</sub><sup>*c</sup></b>  | -25.35              | -5192.9                        | -5699                          | 399                    | 310                | 0.566  | -4.37e6 |       | 146                                 | [11]    |
| <b>C<sub>3</sub>AS<sub>0.84</sub>H<sub>4.32</sub><sup>*o</sup></b>  | -26.70              | -5365.2                        | -5847                          | 375                    | 331                | 0.484  | -5.55e6 |       | 142                                 | [11]    |
| <b>C<sub>3</sub>FH<sub>6</sub><sup>d**</sup></b>                    | -26.30              | -4122.8                        | -4518                          | 870                    | 330                | 1.237  | -4.74e6 |       | 155                                 | [11]    |
| <b>C<sub>3</sub>FS<sub>0.84</sub>H<sub>4.32</sub><sup>d,o</sup></b> | -32.50              | -4479.9                        | -4823                          | 840                    | 371                | 0.478  | -7.03e6 |       | 149                                 | [11]    |
| <b>C<sub>3</sub>FS<sub>1.34</sub>H<sub>3.32</sub></b>               | -34.20              | -4681.1                        | -4994                          | 820                    | 395                | 0.383  | -8.39e6 |       | 145                                 | [11]    |
| <b>C<sub>4</sub>AH<sub>18</sub><sup>f</sup></b>                     | -25.45              | -8749.9                        | -10017.9                       | 1120                   | 1163               | 1.047  |         | -1600 | 371                                 | [10]    |
| <b>C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub></b>                                 | -25.00              | -7324.3                        | -8300.2                        | 700                    | 711                | 1.047  |         | -1600 | 274                                 | [10]    |
| <b>C<sub>2</sub>AH<sub>7.5</sub></b>                                | -13.80              | -4695.5                        | -5277.6                        | 450                    | 323                | 0.728  |         |       | 180                                 | [10]    |
| <b>C<sub>4</sub>AsH<sub>12</sub><sup>f,g</sup></b>                  | -29.26              | -7778.50                       | -8750                          | 821                    | 594                | 1.168  |         |       | 309                                 | [2,1]   |
| <b>C<sub>4</sub>AcH<sub>11</sub></b>                                | -31.47              | -7337.46                       | -8250                          | 657                    | 618                | 0.982  | -2.59e6 |       | 262                                 | [2,1]   |
| <b>C<sub>4</sub>Ac<sub>0.5</sub>H<sub>12</sub></b>                  | -29.13              | -7335.97                       | -8270                          | 713                    | 664                | 1.014  | -1.30e6 | -800  | 285                                 | [2,1]   |
| <b>C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub></b>                                 | -19.70              | -5705.15                       | -6360                          | 546                    | 438                | 0.749  | -1.13e6 | -800  | 216                                 | [2,1]   |
| <b>C<sub>4</sub>ACl<sub>2</sub>H<sub>10</sub></b>                   | -27.27              | -6810.90                       | -7604                          | 731                    | 498                | 0.895  | -2.04e6 | 1503  | 272                                 | [15,16] |
| <b>C<sub>4</sub>As<sub>0.6</sub>ClH<sub>12</sub></b>                | -28.53              | -7533.97                       | -8472 <sup>***</sup>           | 820                    | 557                | 1.141  | -1.02e6 | 751   | 289                                 | [16,17] |
| <b>C<sub>4</sub>FH<sub>13</sub><sup>***</sup></b>                   | -30.75              | -6438.6                        | -7435                          | 630                    | 694                | 1.113  | 2.02e6  | -1600 | 286                                 | [11]    |
| <b>C<sub>4</sub>FsH<sub>12</sub><sup>o</sup></b>                    | -31.57              | -6873.2                        | -7663                          | 1430                   | 577                | 1.234  | 2.02e6  |       | 321                                 | [12]    |
| <b>C<sub>4</sub>FcH<sub>12</sub></b>                                | -34.59              | -6674.0                        | -7485                          | 1230                   | 612                | 1.157  | -5.73e5 |       | 292                                 | [13]    |
| <b>C<sub>4</sub>Fc<sub>0.5</sub>H<sub>10</sub></b>                  | -30.83              | -5952.9                        | -6581                          | 1270                   | 308                | 1.201  | -9.08e5 | 3200  | 273                                 | [13]    |
| <b>CAH<sub>10</sub></b>   | -7.60               | -4623.0                        | -5288.2                        | 610                    | 151                | 1.113  |         | 3200  | 193                                 | [10]    |
| <b>M<sub>4</sub>AH<sub>10</sub><sup>***</sup></b>                   | -56.02              | -6394.56                       | -7196                          | 549                    | -364               | 4.21   | 3.75e6  | 629   | 220                                 | [1,4]   |
| <b>1/2M<sub>8</sub>A<sup>-</sup>H<sub>13</sub><sup>h</sup></b>      | -33.29 <sup>v</sup> | -4339.85                       | -4875.89                       | 411                    | 512.6              |        |         |       | 115                                 | [18]    |
| <b>1/2M<sub>8</sub>F<sup>-</sup>H<sub>13</sub><sup>h</sup></b>      | -33.64 <sup>v</sup> | -3882.60                       | -4415.09                       | 423                    | 521.7              |        |         |       | 119                                 | [18]    |
| Cs (anhydrite)  | -4.357              | -1322.12                       | -1434.60                       | 106.7                  | 70.2               | -0.099 |         |       | 46                                  | [6,7]   |
| CsH <sub>2</sub> (gypsum)   | -4.581              | -1797.76                       | -2023.36                       | 193.8                  | 91.4               | -0.318 |         |       | 75                                  | [6,7]   |
| <b>β-C<sub>8</sub>H<sub>0.5</sub>(hemihyd)</b>                      | -3.59 <sup>vy</sup> | -1436.34 <sup>vy</sup>         | -1575.3 <sup>vy</sup>          | 134.3                  | 124.1              |        |         |       | 62                                  | [19]    |
| syngenite   | -7.20               | -2884.91                       | -3172                          | 326                    | 201                | 0.308  | -1.78e6 |       | 128 <sup>k</sup>                    | [4]     |
| Al(OH) <sub>3</sub> (gibbsite)                                      | -1.12               | -1151.0                        | -1288.7                        | 70                     | 36                 | 0.191  |         |       | 32                                  | [6,7]   |
| Al(OH) <sub>3</sub> (mic)   | -0.67               | -1148.4                        | -1265.3                        | 140                    | 36                 | 0.191  |         |       | 32                                  | [10]    |
| FeOOH(mic)  | -5.6                | -480.14                        | -509.3                         | 200                    | 101                | -0.008 | -2.12E6 |       | 21                                  | [11]    |
| CH (portlandite)  | -5.2                | -897                           | -985                           | 83                     | 187                | -0.022 |         | -1600 | 33                                  | [6,7]   |
| SiO <sub>2,3m</sub>   | 1.476               | -848.90                        | -903                           | 41                     | 47                 | 0.034  | -1.13e6 |       | 29                                  | [1]     |
| <b>C-S-H (quaternary solid solution): TobH Ca/Si=0.67</b>           |                     |                                |                                |                        |                    |        |         |       |                                     |         |
| <b>C<sub>2/3</sub>SH<sub>1.6</sub><sup>i</sup></b>                  | -6.19 <sup>v</sup>  | -1668.56                       | -1841.51                       | 89.9                   | 141.6              |        |         |       | 55                                  | [14]    |
| <b>TobD Ca/Si=1.25</b>  |                     |                                |                                |                        |                    |        |         |       |                                     |         |
| <b>C<sub>5/8</sub>S<sub>2/3</sub>H<sub>1.83</sub><sup>i</sup></b>   | -6.90 <sup>v</sup>  | -1570.89                       | -1742.42                       | 121.8                  | 166.9              |        |         |       | 48                                  | [14]    |
| <b>JenH Ca/Si=1.33</b>  |                     |                                |                                |                        |                    |        |         |       |                                     |         |
| <b>C<sub>1.33</sub>SH<sub>2.17</sub><sup>i</sup></b>                | -10.96 <sup>v</sup> | -2273.99                       | -2506.27                       | 142.5                  | 207.9              |        |         |       | 76                                  | [14]    |
| <b>JenD Ca/Si=2.25</b>  |                     |                                |                                |                        |                    |        |         |       |                                     |         |
| <b>C<sub>1.5</sub>S<sub>0.87</sub>H<sub>2.6</sub><sup>i</sup></b>   | -10.47 <sup>v</sup> | -2169.56                       | -2400.72                       | 173.4                  | 232.8              |        |         |       | 81                                  | [14]    |



|                                |           |        |      |      |       |         |                  |         |
|--------------------------------|-----------|--------|------|------|-------|---------|------------------|---------|
| C <sub>3</sub> S               | -2784.33  | -2931  | 169  | 209  | 0.036 | -4.25e6 | 73               | [1,2,5] |
| C <sub>2</sub> S               | -2193.21  | -2308  | 128  | 152  | 0.037 | -3.03e6 | 52               | [1,2,5] |
| C <sub>3</sub> A               | -3382.35  | -3561  | 205  | 261  | 0.019 | -5.06e6 | 89               | [1,2,5] |
| C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> | -18451.44 | -19414 | 1145 | 1263 | 0.274 | -2.31e7 | 518 <sup>i</sup> | [5]     |
| CA                             | -2207.90  | -2327  | 114  | 151  | 0.042 | -3.33e6 | 54 <sup>m</sup>  | [5]     |
| CA <sub>2</sub>                | -3795.31  | -4004  | 178  | 277  | 0.023 | -7.45e6 | 89 <sup>n</sup>  | [5]     |
| C <sub>4</sub> AF              | -4786.50  | -5080  | 326  | 374  | 0.073 |         | 130              | [1,2,5] |

$a_0, a_1, a_2, a_3$  are the empirical coefficients of the heat capacity equation:  $C_p^s = a_0 + a_1T + a_2T^{-2} + a_3T^{-3}$ ; no value = 0.

All solubility products refer to the solubility with respect to the species  $Al(OH)_4^-$ ,  $Fe(OH)_4^-$ ,  $SiO(OH)_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ , or  $SO_4^{2-}$ ; Cement shorthand notation is used: A =  $Al_2O_3$ ; C =  $CaO$ ; F =  $Fe_2O_3$ ; H =  $H_2O$ ; M =  $MgO$ ; S =  $SiO_2$ ; c =  $CO_2$ ; s =  $SO_3$ ;

<sup>\*</sup> precipitates very slowly at 20 °C, generally not included in calculations; <sup>m</sup> tentative values; <sup>nm</sup> typing error in [17], recalculated from G<sup>o</sup> and S from [17]. <sup>iv</sup> recalculated from  $\Delta G_f^o$  of -20500 J/mol [19]. <sup>v</sup> recalculated from  $\Delta G_f^o$  values;

<sup>b, f, g</sup> non-ideal solid solutions. For details see [1], [2], [8], [12]. <sup>a, c, d, e, h, i</sup> ideal solid solutions c.f. [11] [14] [18]. <sup>k</sup> calculated from density data from Corazza, E., Sabelli, C. (1967) Zeitschrift für Kristallographie 124, 398-408, <sup>l</sup> Boysen, H., Lerch, M., Stys, A., Senyshyn, A. (2007), Acta Cryst. B63, 675-682, <sup>m</sup>: Hörkner W., Müller-Buschbaum H.K. (1976) J Inorganic Nuclear Chemistry, 38(5), 983-984, <sup>n</sup>: Goodwin, D.W., Lindop, A.J. (1970) Acta Cryst. B26, 1230-1235.

## References

- [1] Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., Glasser, F. (2008) Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 38(1), 1-18.
- [2] Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F. (2007) Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4-CaCO_3-H_2O$ . *Cement and Concrete Research*, 37(10), 1379-1410.
- [3] Möschner, G., Lothenbach, B., Rose, J., Ulrich, A., Figi, R., Kretschmar R. (2008) Solubility of Fe-ettringite ( $Ca_6[Fe(OH)_6](SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ ). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(1), 1-18.
- [4] Lothenbach, B. and F. Winnefeld (2006), Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 36, 209-226.
- [5] V.I. Babushkin, G.M. Matveyev, O.P. Mchedlov-Petrosyan, Thermodynamics of Silicates, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [6] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F.J. Pearson, T. Thoenen, Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Universal Publishers/UPUBLISH.com, USA, also published as Nagra Technical Report NTB 02-16, Wettingen, Switzerland, 2002.
- [7] T. Thoenen, D. Kulik, Nagra/PSI chemical thermodynamic database 01/01 for the GEM-Selektor (V.2-PSI) geochemical modeling code, PSI, Villigen; available at <http://les.web.psi.ch/Software/GEMS-PSI/doc/pdf/TM-44-03-04-web.pdf>, 2003.
- [7a] Thoenen, T., The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07: Compilation of updated and new data with respect to the Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, PSI, Villigen; TM-44-12-06
- [8] G. Möschner, B. Lothenbach, A. Ulrich, R. Figi, R. Kretschmar (2009) Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite ( $Ca_6[Al_{1-x}Fe_x(OH)_6](SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ ). *Cem Concr Res* 39(8), 482-489.
- [9] T. Matschei, F. Glasser (2014) A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation. *Materials and Structures*, in press.
- [10] B. Lothenbach, L. Pelletier-Chaignat, F. Winnefeld (2012) Stability in the system  $CaO-Al_2O_3-H_2O$ . *Cem Concr Res* 42 (12), 1621-1634.
- [11] B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, B., G. Renaudin, G. Wichser, A., Kulik, D. (2014) Synthesis and characterization of hydrogarnet  $Ca_3(Al_{1-x}Fe_x(OH)_2)(SiO_4)_2(OH)_{4(3-y)}$ . *Cem Concr Res*, 59, 98-111.
- [12] B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, G. Renaudin, A. Wichser, E. Wieland, Stability of monosulfate in the presence of iron, *J Am Ceram Soc*, 95 (2012) 3305-3316.
- [13] B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, G. Le Saout, G. Renaudin, A. Mesbah, Y. Filinchuk, A. Wichser, E. Wieland, Iron in carbonate containing AFm phases, *Cem Concr Res*, 41 (2011) 311-323.
- [14] D.A. Kulik, Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models, *Cem Concr Res*, 41 (2011) 477-495.
- [15] M. Balonis, The influence of inorganic chemical accelerators and corrosion inhibitors on the mineralogy of hydrated Portland cement systems, PhD thesis University of Aberdeen (2010) 294 pp.
- [16] M. Balonis, F. Glasser, The density of cement phases, *Cem Concr Res*, 39 (2009) 733-739.
- [17] M. Balonis, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. Glasser, Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems, *Cem Concr Res*, 40 (2010) 1009-1022.
- [18] K. Rozov, U. Berner, D.A. Kulik, L.W. Diamond, Solubility and thermodynamic properties of carbonate-bearing hydrotalcite-pyrosaurite solid solutions with a 3:1 Mg/(Al+Fe) mole ratio, *Clays and Clay Minerals* 59 (2011), 215-232.
- [19] D. Garvin, V.B. Parker, H.J. White, CODATA Thermodynamic Tables. Selections for Some Compounds of Calcium and Related Mixtures: A Prototype Set of Tables, Springer Verlag, Berlin, 1987.

## Equations

| Mineral  | Dissolution reactions used to calculate solubility products $\log K_{so}$   |
|--|---|
| ettringite   | $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$                            |
| tricarboaluminate  | $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$                            |
| Fe-ettringite  | $\text{Ca}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$                            |
| thaumasite   | $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3)(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 15\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- + 13\text{H}_2\text{O}$              |
| $\text{C}_3\text{AH}_6$                                    | $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$   |
| $\text{C}_3\text{AS}_{0.41}\text{H}_{5.18}$                | $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.41}(\text{OH})_{10.38} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.41 \text{SiO}(\text{OH})_3^- + 3.59\text{OH}^- - 1.23\text{H}_2\text{O}$                            |
| $\text{C}_3\text{AS}_{0.84}\text{H}_{4.32}$                | $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.84}(\text{OH})_{8.64} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.84 \text{SiO}(\text{OH})_3^- + 3.16\text{OH}^- - 2.52\text{H}_2\text{O}$                             |
| $\text{C}_3\text{FH}_6$                                    | $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$   |
| $\text{C}_3\text{FS}_{0.84}\text{H}_{4.32}$                | $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{0.84}(\text{OH})_{8.64} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 0.84 \text{SiO}(\text{OH})_3^- + 3.16\text{OH}^- - 2.52\text{H}_2\text{O}$                             |
| $\text{C}_3\text{FS}_{1.34}\text{H}_{3.32}$                | $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1.34}(\text{OH})_{8.64} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 1.34 \text{SiO}(\text{OH})_3^- + 2.66\text{OH}^- - 4.02\text{H}_2\text{O}$                             |
| $\text{C}_4\text{AH}_{19}$                                 | $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 12\text{H}_2\text{O}$   |
| $\text{C}_4\text{AH}_{13}$                                 | $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$   |
| $\text{C}_2\text{AH}_{7.5}$                                | $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{OH}^- + 2.5\text{H}_2\text{O}$   |
| monosulfoaluminate   | $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$                                 |
| monocarboaluminate   | $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O}$                                 |
| hemicarboaluminate   | $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.5\text{CO}_3^{2-} + 5\text{OH}^- + 5.5\text{H}_2\text{O}$                    |
| stratlingite   | $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 1\text{SiO}(\text{OH})_3^- + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$                         |
| Friedel's salt   | $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{Cl}^- + 4\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$                                       |
| Kuzel's salt   | $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{Cl}^- + 0.5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{C}_4\text{FH}_{13}$                                 | $\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$   |
| Fe-monosulfate   | $\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$                                 |
| Fe-monocarbonate   | $\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$                                 |
| Fe-hemicarbonate   | $\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 0.5\text{CO}_3^{2-} + 5\text{OH}^- + 3.5\text{H}_2\text{O}$                    |
| $\text{CAH}_{10}$  | $\text{CaAl}_2(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{H}_2\text{O}$   |
| $\text{M}_4\text{AH}_{10}$                                 | $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$   |
| $1/2\text{M}_6\text{A}^- \text{H}_{13}$                    | $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Mg}^{2+} + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.5\text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 2.5\text{H}_2\text{O}$                          |
| $1/2\text{M}_6\text{F}^- \text{H}_{13}$                    | $\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 0.5\text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 2.5\text{H}_2\text{O}$                          |
| Cs (anhydrite)   | $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$   |
| CsH <sub>2</sub> (gypsum)                                  | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$   |
| $\beta\text{-CsH}_{0.5}$                                   | $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{H}_2\text{O}$   |
| syngenite  | $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$   |
| $\text{Al}(\text{OH})_{3,\text{mic}}$                      | $\text{Al}(\text{OH})_{3,\text{mic}} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- - \text{OH}^-$  |
| $\text{FeOOH}_{\text{mic}}$                                | $\text{FeOOH}_{\text{mic}} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- - \text{OH}^-$  |
| CH   | $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$  |
| $\text{SiO}_{2,\text{am}}$                                 | $\text{SiO}_{2,\text{am}} \rightarrow \text{SiO}(\text{OH})_3^- - 1\text{OH}^- - 1\text{H}_2\text{O}$   |
| <b>C-S-H quaternary solid solution</b>                     |   |
| $\text{C}_{2/3}\text{SH}_{1.6}(\text{TobH})$               | $(\text{CaO})_{0.87}\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_{1.6} \rightarrow 2/3\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}(\text{OH})_3^- + 1/3\text{OH}^- - 1/6\text{H}_2\text{O}$  |
| $\text{C}_{5/6}\text{S}_{2/3}\text{H}_{1.83}(\text{TobD})$ | $(\text{CaO})_{0.83}(\text{SiO}_2)_{0.87}(\text{H}_2\text{O})_{1.83} \rightarrow 5/6\text{Ca}^{2+} + 2/3\text{SiO}(\text{OH})_3^- + \text{OH}^- + 1/3\text{H}_2\text{O}$  |
| $\text{C}_{4/3}\text{SH}_{2.17}(\text{JenH})$              | $(\text{CaO})_{1.33}\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_{2.17} \rightarrow 4/3\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}(\text{OH})_3^- + 5/3\text{OH}^- - 1/6\text{H}_2\text{O}$   |
| $\text{C}_{1.5}\text{S}_{0.87}\text{H}_{2.6}(\text{JenD})$ | $(\text{CaO})_{1.6}(\text{SiO}_2)_{0.87}(\text{H}_2\text{O})_{2.6} \rightarrow 3/2\text{Ca}^{2+} + 2/3\text{SiO}(\text{OH})_3^- + 7/3\text{OH}^- + 1/3\text{H}_2\text{O}$   |

## Changes in Cemdata14.01 (compared to Cemdata07)

- Addition of data for  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$  [10],  $\text{FeOOH}_{\text{mic}}$ ,  $\text{C}_3\text{AS}_{0.41}\text{H}_{5.18}$ ,  $\text{C}_3\text{AS}_{0.84}\text{H}_{4.32}$ ,  $\text{C}_3\text{FS}_{0.84}\text{H}_{4.32}$ ,  $\text{C}_3\text{FS}_{1.34}\text{H}_{3.32}$  [11], Friedel's salt, Kuzel's salt [15-17],  $\text{CO}_3$ -hydrotalcite, pyroaurite [18], hemihydrate [19],  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , CA, and  $\text{CA}_2$  [5].
- Updated data for  $\text{AH}_{3,\text{mic}}$ ,  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_{7.5}$ ,  $\text{C}_3\text{AH}_6$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  [10], Fe-monosulfate [12], Fe-monocarbonate, Fe-hemicarbonate [13],  $\text{C}_3\text{FH}_6$ ,  $\text{C}_4\text{FH}_{13}$  [11], and thaumasite [9].
- Removal of  $\text{AH}_{3,\text{am}}$  [10],  $\text{C}_2\text{FH}_6$ ,  $\text{C}_2\text{FSH}_6$  [14] and Fe-hydrotalcite (inconsistent with Rozov [18]).
- Changes in water content:  $\text{C}_2\text{AH}_{7.5}$  [10],  $\text{C}_4\text{Fe}_{0.5}\text{H}_{10}$  [13].
- Use of the quaternary C-S-H model from [16] instead of the "tobemorite-jennite" model used in cemdata07.
- Rescaling within GEMS for all Al-Fe solid solution to 1Al:1Fe.